DARSTELLUNG UND DIASTEREOSELEKTIVE KOMPLEXIERUNG N - C* - CHIRALER PHOSPHINOTHIOFORMAMIDE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ROLAND BURGHARDT
aus Klettwitz (Niederlausitz)
1987

DARSTELLUNG UND DIASTEREOSELEKTIVE KOMPLEXIERUNG N - C* - CHIRALER PHOSPHINOTHIOFORMAMIDE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ROLAND BURGHARDT
aus Klettwitz (Niederlausitz)
1987

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1987

Dekan: Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter: Prof. Dr. U. Kunze
2. Berichterstatter: Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. U. Kunze ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. U. Kunze danke ich für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich danke ich für die freundliche Zusammenarbeit.

Für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren danke ich Frau H. Clement, Herrn B. Maier, Herrn Dr. H. Mayer, Herrn R. Tittmann, Herrn M. Stängle und Frau M. Engel. Herrn H. Bartholomä danke ich für die Aufnahmen der zahlreichen Felddesorptions-Massenspektren.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Kollegen, die mich im Verlaufe der letzten Jahre begleitet haben.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Darstellung und Eigenschaften der chiralen Phosphinothioformamide $Ph_2P(X)C(S)NHC^*HMePh$ (X = 2e,O,S) (1a-c)	5
1.1	Synthese von chiralen sekundären Phosphinothioformamiden	5
1.2	IR-Spektren	6
1.3	NMR-Spektren	7
2.	Komplexierung der chiralen Liganden 1a-c an $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo,W)	12
2.1	Synthese der Komplexverbindungen	12
2.2	IR-Spektren	15
2.3	NMR-Spektren	15
2.4	Kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung	20
2.5	Diskussion der Ergebnisse	22
3.	Darstellung und diastereoselektive Komplexierung der N-C*-chiralen Phosphinothioformamide 4-6	25
3.1	Synthese	25
3.2	IR-Spektren	26
3.3	NMR-Spektren	26
3.4	Diastereoselektivität bei der Koordination der Liganden 4-6	30
3.5	Spektroskopische Daten	31

		Seite
4.	Darstellung und Eigenschaften chiraler N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester der allgemeinen Zusammensetzung $Ph_2P(X)C(S)NHC^*H(R)COOCH_3$ (X = 2e,O)	36
4.1	Darstellung	36
4.2	IR-Spektren	38
4.3	NMR-Spektren	39
4.3.1	^{1}H-NMR-Spektren	39
4.3.2	^{13}C-NMR-Spektren	42
5.	Komplexierung der N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester 14a-d	50
5.1	Darstellung der Molybdän-Komplexe	50
5.2	IR-Spektren	50
5.3	NMR-Spektren	51
5.4	Darstellung und Eigenschaften der Wolfram-Komplexe	56
	EXPERIMENTELLER TEIL	58
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	58
1.1	Arbeitsmethodik	58
1.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	58
1.3	Bemerkungen zu den Analysen	58
1.4	Bemerkungen zu den Messungen	59
1.5	Durchführung der polarimetrischen Messungen	59
1.6	Chiroptische Messungen	60
2.	Darstellung der R- und S-konfigurierten Liganden 1a-c	61
	Darstellung von R- und S-1-Phenylethylisothiocyanat	61
	R- und S-[1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformamid] (1a)	62

Seite

R- und S-[1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl) thioformamid] (1b) 62
R- und S-[1-(Diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamid] (1c) 62

3. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe 2a-c und 3a-c 63
3.1 P,S-Chelate 2a und 3a 63
3.2 S,N- und S,S-Chelate 2b,c und 3b,c
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (2a) 63
cis-Dicarbonyl(h^5cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]-wolfram (II) (3a) 64
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]-molybdän (II) (2b) 64
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]-wolfram (II) (3b) 65
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]molybdän (II) (2c) 65
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]wolfram (II) (3c) 65

4. Darstellung der Phosphinothioformamide mit anderem Organorest am N-Atom (4-6) 66
4.1 Darstellung der Amine 66
4.2 Darstellung der Liganden 4-6
1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenylpropyl)thioformamid (4a) 66

Seite

1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylpropyl)-thioformamid (4b) 67
1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'methylpropyl)thioformamid (5a) 67
1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformamid (5b) 67
1-(Diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformamid (6) 68

5. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe $Cp(CO)_2M\overline{SC(NCHR^1R^2)}PPh_2$ (M = Mo,W) (7-12) 69
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylpropyl)thioformimidato-P,S]-molybdän (II) (7) 69
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylpropyl)thioformimidato-P,S]-wolfram (II) (8) 70
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (9) 70
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (10) 70
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (11) 71
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (12) 71

6. Darstellung der chiralen N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester 14a-e und der P-Oxide 15a,b 72
6.1 Veresterung der Aminosäuren 72
6.2 Thiophosgenierung 72

Seite

6.3 Umsetzung der Isothiocyanate 13a-e mit Diphenylphosphin bzw. Diphenylphosphinoxid

(S)-N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-propionsäuremethylester (14a) 72

(S)-N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-3-phenylpropionsäuremethylester (14b) 73

(S)-N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-3-methylvaleriansäuremethylester (14c) 74

N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-2-phenylessigsäuremethylester (14d) 74

N,N'-Bis(diphenylphosphinothiocarbonyl)-2,6-diamino-capronsäuremethylester (14e) 74

(S)-N-(Diphenylphosphorylthiocarbonyl)-2-amino-propionsäuremethylester (15a) 75

(S)-N-(Diphenylphosphorylthiocarbonyl)-2-amino-3-phenylpropionsäuremethylester (15b) 75

7. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe 76

$Cp(CO)_2M\overline{SC[NCH(COOMe)R]PPh_2}$ (M = Mo: 16a-d, W: 17a-c) 76

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-propionsäuremethylester)thioformimidato-P,S]-molybdän (II) (16a) 76

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-phenyl)propionsäuremethylester]thioformimidato-P,S}molybdän (II) (16b) 76

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-methyl)valeriansäuremethylester]thioformimidato-P,S}molybdän (II) (16c) 77

Seite

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(2'phenyl)essigsäuremethylester]thioformimidato-P,S}molybdän (II) (16d) 77

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-propionsäuremethylester)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (17a) 77

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-phenyl)propionsäuremethylester]thioformimidato-P,S}wolfram (II) (17b) 78

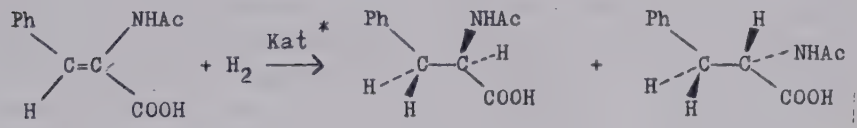
cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'methyl)valeriansäuremethylester]thioformimidato-P,S}wolfram (II) (17c) 78

LITERATURVERZEICHNIS 79

ZUSAMMENFASSUNG 85

E I N L E I T U N G

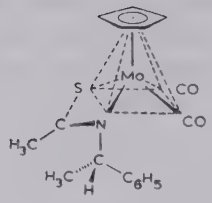
Nach der Entdeckung der asymmetrischen Induktion bei der metallkatalysierten Olefinhydrierung an Rhodium-Komplexen[1,2] wurden wegen der enormen anwendungsorientierten Bedeutung zahlreiche Versuche zur stereoselektiven Hydrierung mit chiralen Diphosphinoethan-Liganden ("Diop", "Chiraphos", "Prophos", "Norphos" u. a.) unternommen.



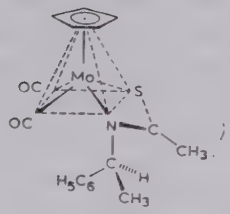
Im Gegensatz zu den einzähnigen chiralen Phosphinen, mit denen nur geringe optische Induktionen erzielt wurden, brachte der Übergang zu chelatbildenden Phosphinen eine deutliche Verbesserung der optischen Ausbeute[3].

Nach den grundlegenden Arbeiten von BRUNNER sind prochirale pseudotetraedrische und quadratisch-pyramidale Halbsandwich-Komplexe als Modellsubstanzen zur Untersuchung der optischen Induktion besonders geeignet[4-6]. BRUNNER setzte chirale Chelatliganden (Thioamide und Amidine) mit $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo,W) um und erhielt die beiden diastereomeren S,N- bzw. N,N-Chelatkomplexe in mäßigen Ausbeuten[7-9]. Beide Diastereomere konnten jedoch getrennt werden, und in einigen Fällen wurde die absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt, z. B. von

(-)-$[(h^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2\overline{SC(CH_3)NCH(CH_3)C_6H_5}]$[10]:



(A)



(B)

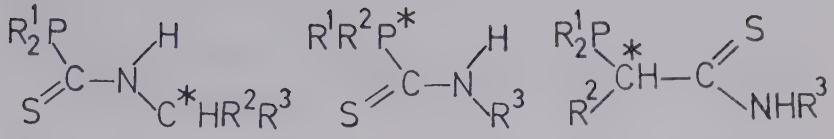
Für das begünstigte Diastereomere (A) wird eine Vorzugskonformation angenommen, bei der die aromatischen Ringe annähernd orthogonal zueinander stehen. Die Selektivität ist somit hier thermodynamisch bedingt.

Empirisch wurden vier Faktoren gefunden, die eine höhere optische Ausbeute fördern sollten[4]:

a) Verwendung zweizähniger Liganden
b) Bildung fünfgliedriger Chelatringe
c) Einführung zusätzlicher Starrheit
d) Arylsubstitution an den P-Atomen der Chelatliganden.

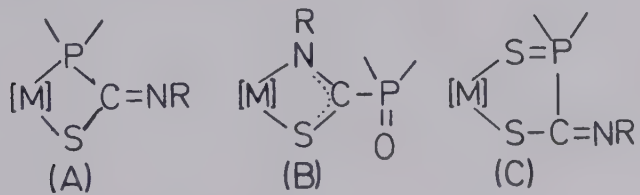
Im Unterschied zu den oben erwähnten Chelatliganden ermöglichen die ambidenten Phosphinothioformamide[11-34] mit abgestufter σ-Donor-π-Akzeptorwirkung die selektive und reversible Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung[35].

Prinzipiell gibt es für die Einführung eines Asymmetriezentrums in Phosphinothioformamide drei Möglichkeiten[18,19]:



I, N-C*-chiral II, P*-chiral III, P-C*-chiral

(I) und (III) stellen Bindungsisomere dar. Schließt man die entsprechenden P-Oxide und P-Sulfide mit ein, so ist es möglich, den Abstand der beiden Asymmetriezentren von Metall und Ligand zwischen einer und vier Bindungen zu variieren (α-δ-Position). Dies ist unter anderem auf das unterschiedliche Koordinationsverhalten dieser Liganden zurückzuführen: Bei Verwendung von dreibindigem Phosphor liegt P,S-Koordination (A) vor, während die P-Oxide N,S- (B) und die P-Sulfide S,S-Koordination (C) bevorzugen:



(A) (B) (C)

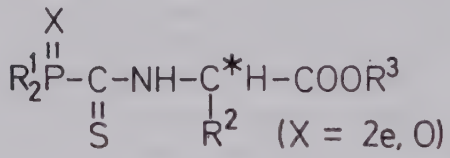
[M]=CpM(CO)$_2$ (M = Mo, W)

Das Koordinationsverhalten dieser Liganden steht im Einklang mit dem HSAB-Konzept von PEARSON[36], nach dem sich beispielsweise "weiche" Lewis-Säuren (M = Übergangsmetall der 6.-8. Nebengruppe) schlechter mit der "harten" Lewis-Base Sauerstoff binden lassen, d. h., daß bei den Cyclopentadienyl-Metallkomplexen vom Typ B eine O-Koordination nicht begünstigt ist (s. jedoch[12]). In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung N-C*-chiraler Phosphinothioformamide vom Typ (I) sowie ihre Komplexierung an prochiralen Halbsandwich-Komplexen des Molybdäns und Wolframs beschrieben. Von besonderem Inte-

resse ist dabei die Frage nach der Diastereoselektivität in Abhängigkeit vom organischen Rest am Stickstoffatom, von der Art der Koordination der ambidenten Liganden und vom Abstand der beiden Asymmetriezentren.

Der Verlauf der Epimerisierung von P,S-Chelatkomplexen, $CpM(CO)_2PS$ (M = Mo,W), wird an zwei Beispielen polarimetrisch verfolgt.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Phosphinothioformamide der allgemeinen Zusammensetzung,



die sich von natürlichen Aminosäuren ableiten, beschrieben sowie ihr komplexchemisches Verhalten hinsichtlich Stabilität und Selektivität untersucht.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Darstellung und Eigenschaften der chiralen Phosphinothioformamide $Ph_2P(X)C(S)NHC^*HMePh$ (X = 2e,O,S) (1a-c)

1.1 Synthese von chiralen sekundären Phosphinothioformamiden

Da sich chirale Thioamide, Amidine und verwandte Chelatliganden aus optisch reinen, primären Aminen herstellen lassen[4-6], sollten die sekundären Phosphinothioformamide über chirale Isothiocyanate zugänglich sein. In der Literatur sind zahlreiche Darstellungsmöglichkeiten von Isothiocyanaten aus primären Aminen beschrieben worden[37]. Im vorliegenden Fall erweist sich die Umsetzung des chiralen Amins mit Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid[38] als besonders geeignet:

$$R^*NH_2 + CS_2 \rightleftharpoons [R^*\text{-}NH\text{-}CSSH] + R'\text{-}N{=}C{=}N\text{-}R' \longrightarrow$$

$$R^*\text{-}N{=}C{=}S + R'NHC(S)NHR' \quad (R' = \text{Cyclohexyl}) \qquad (1)$$

Ausgehend von (-)-S-1-Phenylethylamin wurde (+)-S-1-Phenylethylisothiocyanat (+)-1 in einer Ausbeute von über 90 % als farblose, wenig luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. Das enantiomere (-)-R-1-Isothiocyanat (-)-1 entsteht analog aus (+)-R-1-Phenylethylamin. Die Reinheitskontrolle des Isothiocyanats erfolgte aus dem IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum sowie dem spezifischen Drehwinkel. Die enantiomeren S- und R-konfigurierten Phosphinothioformamide (-)-1a und (+)-1a erhält man durch Umsetzung der chiralen Isothiocyanate (+)-1 und (-)-1 mit Diphenylphosphin als gelbe, luftempfindliche Öle.

Die entsprechenden P-Oxide (-)-1b und (+)-1b werden durch Addition von Diphenylphosphinoxid an die Isothiocyanate, die P-Sulfide (-)-1c und (+)-1c durch Schwefelung von (-)-1a bzw. (+)-1a dargestellt[39-41]:

$$R^*\text{-}N{=}C{=}S + Ph_2P(X)H \xrightarrow{\text{Insertion}} Ph_2P(X)\text{-}C(S)\text{-}NHR^* \qquad (2)$$

(+)-1, (-)-1 (X = 2e,O)

(-)-1a, (+)-1a

(-)-1b, (+)-1b

$$Ph_2P\text{-}C(S)\text{-}NHR^* + \tfrac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow Ph_2P(S)\text{-}C(S)\text{-}NHR^* \qquad (3)$$

(-)-1a, (+)-1a

(-)-1c, (+)-1c

(R* = S(-)-1-Phenylethyl, R(+)-1-Phenylethyl)

Die Umsetzungen nach Gleichung (2) erfolgen praktisch quantitativ. Die chiroptischen Daten der Verbindungen 1a-c sind in Tabelle I aufgeführt.

Tab. I Chiroptische Daten der Phosphinothioformamide 1a-c

Verbindung		Konfiguration	$[\alpha]_D^{20}$ [°]
$Ph_2PC(S)NHCHMePh$	(-)-1a	S	- 91.4
	(+)-1a	R	+ 91.0
$Ph_2P(O)C(S)NHCHMePh$	(-)-1b	S	- 187.2
	(+)-1b	R	+ 188.6
$Ph_2P(S)C(S)NHCHMePh$	(-)-1c	S	- 144.0
	(+)-1c	R	+ 143.1

Konz. ca. 10 mg/ml (Lsg. Toluol) $[\alpha]_D^{20}$ = spezifischer Drehwert

1.2 IR-Spektren

Den deutlichsten Unterschied in den IR-Spektren beim Übergang von 1a zu den Verbindungen 1b und 1c findet man in der Lage der ν(NH)-Valenzschwingungen, die bei den Phosphinoxiden und -sulfiden langwellig verschoben sind[12,42]. Dieser Befund kann auf eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke zurückzuführen sein, zumal in den Verbindungen 1b und 1c (X = O,S) die endo-Konformation sterisch sehr begünstigt wird[42]. Im

Einklang dazu ist bei 1a die Thioamid-B-Bande ν_1(NCS) um 25-30 cm^{-1} langwellig verschoben.

1.3 NMR-Spektren

Bei den Liganden 1a-c findet man vier unterschiedliche Signalgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum, die eindeutig dem NH-Proton, den Aromatenprotonen und dem Phenylethylrest (CH und CH_3) zuzuordnen sind. Als Besonderheit taucht hier ein Pseudoquintett für das Methin-Proton (CH) auf, was darauf hindeutet, daß die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(C\underline{H}\text{-}C\underline{H}_3)$ und $^3J(C\underline{H}\text{-}N\underline{H})$ sehr ähnlich sind. Aus dem 400 MHz-NMR-Spektrum von 1b (s. Abb. 1) ist ersichtlich, daß dieses Pseudoquintett infolge der Kopplung mit dem ^{31}P-Kern noch einmal in Dubletts aufgespalten wird. In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren findet man je ein Dublett für das CS- und CH-Signal durch Phosphor-Kopplung.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 1a-c sind in Tabelle II zusammengefaßt.

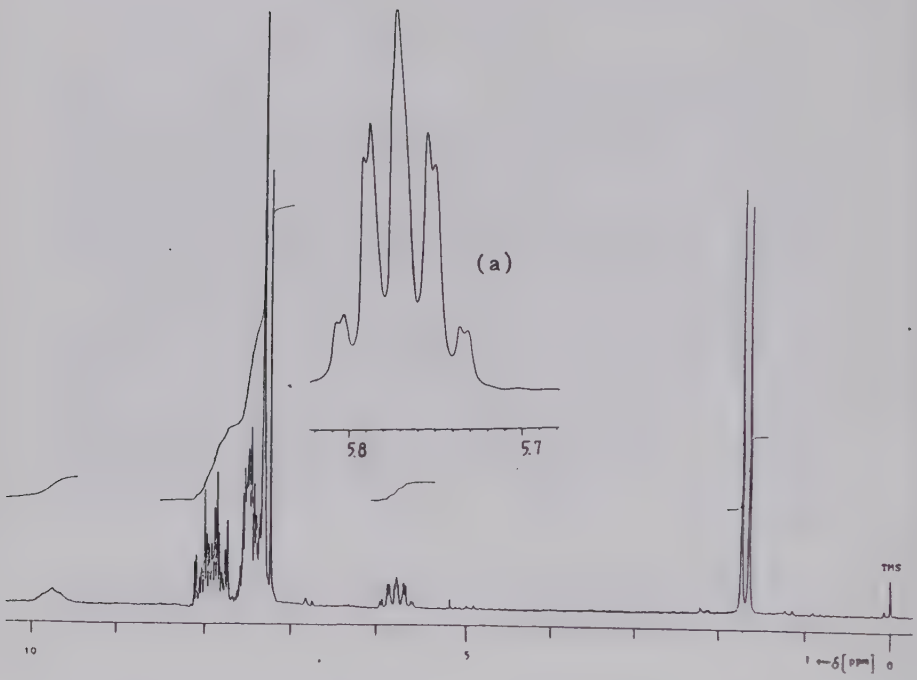


Abb. 1 ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2P(O)-C(S)-NH-C^*H(Me)Ph$ (1b) (Lsg. $CDCl_3$)

[a] Pseudoquintett des Methin-Protons (400 MHz)

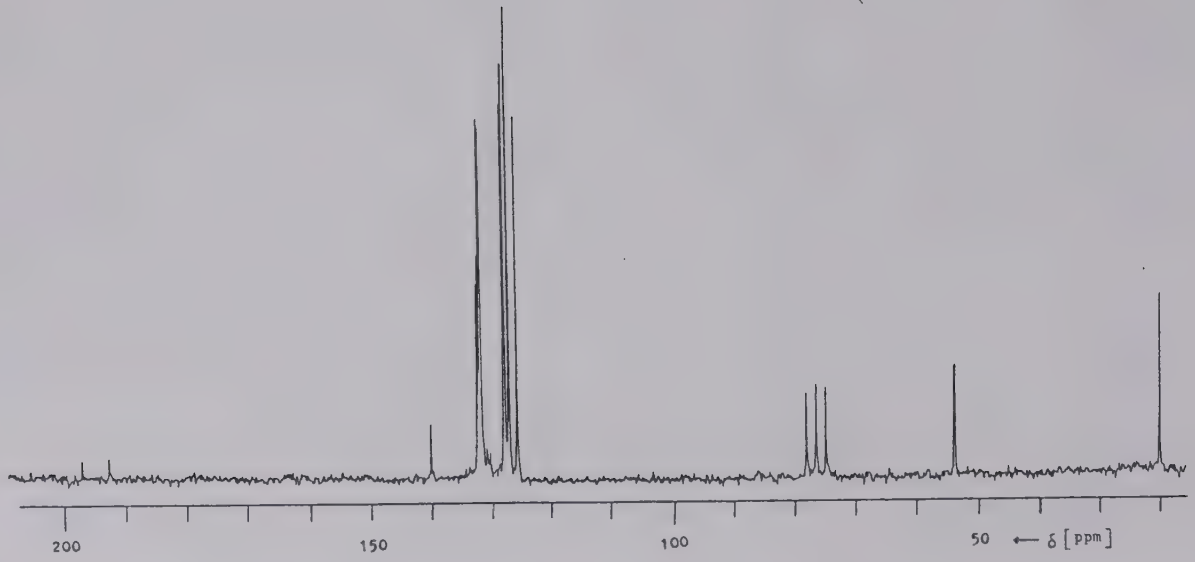


Abb. 2 $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_2P(O)-C(S)-NH-C^*H(Me)Ph$ (1b)
(Lösung in $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

Tab. II IR- und NMR-Daten der Phosphinothioformamide 1a-c. IR: Film (1a); fest, KBr (1b, 1c), ν [cm^{-1}]. ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard, δ [ppm] (in Klammern: |J| [Hz], $^{1}J(PC)$, $^{3}J(PC)$ [Hz]). $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard, δ [ppm].

	1a	1b	1c
IR			
ν(NH)	3340 s	3140 vs	3150 m
ν_1(NCS)	1480 vs	1510 vs	1505 vs
ν_2(NCS)	1362 vs	1380 vs	1368 vs
ν(PO)		1180 vs	
ν(PS)			635 vs
^{1}H-NMR			
δ(NH)	8.5 s	9.7 b	10.5 b
$\delta(C_6H_5)$	7.5-7.1 m	8.0-7.1 m	8.1-7.2 m
δ(CH)	5.80 mc	5.77 mc [a]	5.64 mc
$\delta(CH_3)$	1.45 d	1.66 d	1.65 d
	(6.8)	(7.0)	(6.7)

[a] 400 MHz-NMR-Spektrum: Pseudoquintett, δ = 5.77 ppm dq; $^{3}J(HH)$ = 7.5 Hz, $^{4}J(PH)$ = 1.5 Hz.

Fortsetzung von Tabelle II

	1a	1b	1c
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR			
$\delta(CS)$	206.3 d	195.6 d	191.2 d
	(38.7)	(87.5)	(64.1)
$\delta(C_1)$[b]	141.2 s	140.5 s	140.5 s
$\delta(C_6H_5)$	143.8-126.0 m	132.9-126.5 m	133.1-126.1 m
$\delta(CH)$	54.4 s	54.2 d	55.1 d
		(5.7)	(6.9)
$\delta(CH_3)$	20.6 s	20.4 s	20.7 s
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	17.3 s	17.8 s	44.6 s

[b] ipso-C-Atom der C-Phenylgruppe

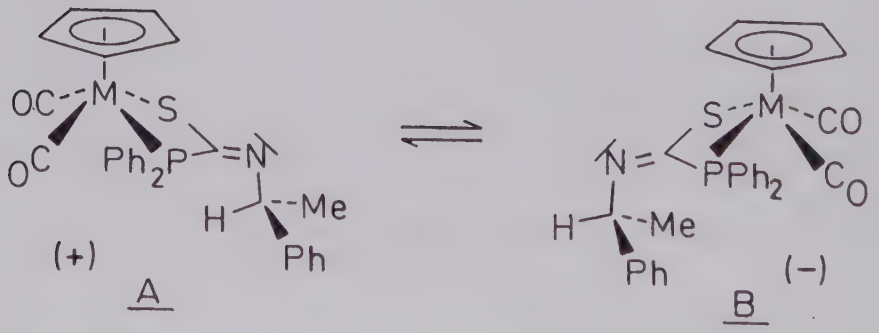
2. Komplexierung der chiralen Liganden 1a-c an $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo,W)

2.1 Synthese der Komplexverbindungen

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen des S-konfigurierten Liganden (-)-1a mit $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo,W) in Gegenwart einer Base (K_2CO_3 oder KOH) [43] in methanolischer Lösung erhält man die schwerlöslichen Molybdän- und Wolfram-Komplexe (+)-2aA und (+)-3aA in über 90 %-iger Ausbeute [18,44,45].

$$CpM(CO)_3Cl + Ph_2PC(S)NHC^*HMePh \xrightarrow[-HCl]{\text{Base}} CpM(CO)_2SC[NCH(Ph)Me]PPh_2 \quad (4)$$

(-)-1a; Base = K_2CO_3, KOH; -CO; M = Mo, (+)-2aA; M = W, (+)-3aA



R_MS_C *und* S_MS_C

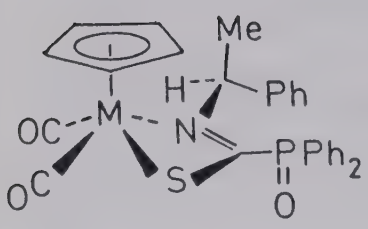
(Zuordnung der Absolutkonfiguration am Metall willkürlich)

Die Chelatkomplexe sind nach den Tieftemperatur-NMR-Spektren als diastereomerenrein anzusehen. Die rechtsdrehenden Komplexe, die zuerst von JAWAD [45] dargestellt wurden, epi-

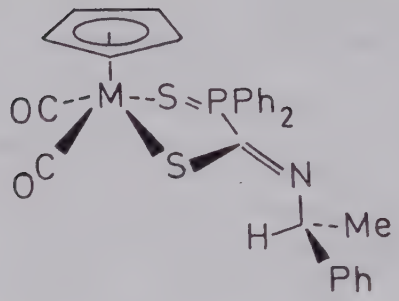
merisieren jedoch in Lösung zu den Diastereomeren (-)-2aB (Mo) und (-)-3aB (W) mit entgegengesetzter Konfiguration am Metall[7-9]. Bei 40°C stellt sich ein Gleichgewicht mit einem B/A-Verhältnis von 50:50 bei Molybdän bzw. 55:45 bei Wolfram ein, wie aus den ^{1}H-NMR-Spektren ersichtlich ist. Ausgehend vom R-konfigurierten Liganden (+)-1a erhält man die entsprechenden Chelatkomplexe (-)-2aA bzw. (-)-3aA. Da diese identische ^{1}H-NMR-Spektren, jedoch entgegengesetzten Drehsinn aufweisen, sind sie als Enantiomere von (+)-2aA und (+)-3aA aufzufassen.

Bei der analogen Umsetzung nach Gleichung (4) unter Verwendung der optisch reinen Liganden (-)-1b bzw. (+)-1b (Phosphinoxid) entstehen die S,N-koordinierten Komplexe (-)-2bA (Mo), (-)-3bA (W) bzw. (+)-2bA, (+)-3bA. Diese sind zueinander wiederum als Enantiomere aufzufassen, da sie identische ^{1}H-NMR-Spektren und entgegengesetzten Drehsinn liefern. Obwohl diese Komplexe in Methanol löslich sind, fallen die Reaktionsprodukte nach dem Umkristallisieren auch hier diastereomerenrein an. Es konnte keine Epimerisierung beobachtet werden; sie ist so stark gehemmt, daß selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung auf 80°C die Diastereomeren 2bB (Mo) und 3bB (W) nicht eindeutig nachweisbar sind.

Die Komplexierung des Phosphinsulfids (-)-1c analog Gleichung (4) zu den thermisch instabilen S,S-Chelatkomplexen[46] verläuft dagegen völlig unselektiv, und man erhält ein Gemisch der R_MS_C- und S_MS_C-Diastereomeren 2cA,B und 3cA,B



(-)-2b, M = Mo
(-)-3b, M = W



2c, M = Mo
3c, M = W

Die chiroptischen Daten der Chelatkomplexe 2a-c und 3a-c sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tab. III Chiroptische Daten der Chelatkomplexe 2a-c und 3a-c:Lösung in Toluol, Konzentration 15-20 mg/ml.

Komplex		Konfiguration	$[\alpha]_D^{20}$ [°]
$CpMo(CO)_2(P\frown S)$	(+)-2aA	S_C	+ 146.3
	(-)-2aA	R_C	- 146.0
$CpW(CO)_2(P\frown S)$	(+)-3aA	S_C	+ 83.2
	(-)-3aA	R_C	- 82.0
$CpMo(CO)_2(S\frown N)$	(-)-2bA	S_MS_C	- 494
	(+)-2bA	R_MR_C	+ 492
$CpW(CO)_2(S\frown N)$	(-)-3bA	S_MS_C	- 312
	(+)-3bA	R_MR_C	+ 306
$CpMo(CO)_2(S\frown S)$	2cA,B	S_MS_C	———
		R_MS_C	
$CpW(CO)_2(S\frown S)$	3cA,B	S_MS_C	———
		R_MS_C	

2.2 IR-Spektren

In den IR-Spektren der P,S-, S,N- und S,S-koordinierten Chelatkomplexe 2a-c und 3a-c treten im Carbonylbereich die zu erwartenden zwei Banden (s. Tab. IV) auf, deren Frequenzlage von der π-Akzeptorstärke des Chelatliganden abhängt[47,48]. Dementsprechend findet man auch eine langwellige Verschiebung bei den S,N- und S,S-Komplexen, die eine geringere π-Akzeptorstärke als die P,S-Komplexe aufweisen. Bei den S,N-Thioformamido-Komplexen 2b und 3b beobachtet man keine charakteristische ν(C=N)-Valenzschwingung[49], während diese in den Komplexen 2a,c und 3a,c bei 1570 bzw. 1540 cm^{-1} absorbiert[40,50,51].

2.3 NMR-Spektren

Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden Diastereomeren A und B in der chemischen Verschiebung ihrer Signale sowohl im ^{1}H- als auch im ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Spektrum. In letzterem ist jedoch eine Zuordnung des Diastereomeren B wegen der zu geringen Intensität und des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses schlecht möglich. Als Sonden für die optische Induktion im ^{1}H-NMR-Spektrum sind das C_5H_5-Signal und das Dublett der CH_3-Gruppe am besten geeignet. Lediglich das Multiplett des Methin-Protons wird meist vom Ring-Signal überdeckt. Das Methin-Proton erscheint im hochaufgelösten 400 MHz-NMR-Spektrum als Dublett von Quartetts mit $^{3}J(HH)$ = 6.7 und $^{4}J(PH)$ = 2.6 Hz.

Bei der Epimerisierung der P,S-Chelatkomplexe 2a und 3a werden die C_5H_5- und die CH_3-Signale um 0.12 bzw. 0.20 ppm nach höherem Feld verschoben, während das ^{31}P-Signal des Diastereomeren B um 0,8 ppm tieffeldverschoben wird. Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erscheint das CN-Signal bei ca. 180 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten $^{1}J(PC)$ von 52-55 Hz. Für das asymmetrische C*-Atom findet man ebenfalls ein Dublett mit $^{3}J(PC)$ = 13.5-16.5 Hz. Wegen der Zersetzlichkeit der S,S-Komplexe in Lösung konnten hier die $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren nicht registriert werden. Sämtliche spektroskopischen Daten der Chelatkomplexe 2a-c und 3a-c sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tab. IV Spektroskopische Daten der Chelatkomplexe 2a-c und 3a-c (A: primäres Diastereomeres, B: Epimeres (nur ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten)). IR: fest, KBr (in Klammern: Lsg. $CHCl_3$), ν [cm^{-1}] (a). ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ [ppm] (in Klammern: |J| [Hz], $^{1}J(PC)$, $^{3}J(PC)$ Hz). $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ [ppm] (in Klammern: $^{1}J(^{183}W-^{31}P)$) (b).

(a)

	(+)-2aA	(+)-3aA	(-)-2bA	(-)-3bA	2cA,B	3cA,B
IR						
ν(CO)	1952 vs	1942 vs	1960 vs	1933 vs	1950 vs	1933 vs
	(1964)	(1949)	(1957)	(1945)	(1958)	(1944)
	1870 vs	1869 vs	1859 vs	1842 vs	1856 vs	1834 vs
	(1893)	(1866)	(1871)	(1853)	(1867)	(1844)
ν(CN)	1570 m	1572 m			1544 m	1538 m
ν(PO)			1191 s	1184 s		

Fortsetzung von Tabelle IV

(b)

	(+)-2aA	(-)-2aB	(+)-3aA	(-)-3aB	(-)-2bA	(-)-3bA	2cA,B	3cA,B
^{1}H-NMR								
$\delta(C_6H_5)$	8.0-7.1		8.0-7.1		7.9-7.1	7.9-7.1	7.9-7.1	7.9-7.1
$\delta(C_5H_5)$	5.26 s	5.14 s	5.37 s	5.25 s	4.80 s	4.93 s	5.14,5.08	5.28,5.19
δ(CH)	5.22-5.16[a]		5.24-5.09		6.2-5.9	6.2-5.9	5.6-5.3	5.7-5.3
$\delta(CH_3)$	1.53 d (6.7)	1.36 d (6.7)	1.54 d (6.7)	1.34 d (6.7)	1.37 d (6.7)	1.29 d (6.9)	1.56,1.39 (6.9)	1.66,1.37 (6.7)
$^{31}P\{^1H\}$	23.5 s	24.3 s	1.2 s	2.0 s	18.4 s	23.7 s	35.0,35.3	33.2,33.8
$^{13}C\{^1H\}$-NMR			(230)					
δ(CN)	180.0 d (52.1)		186.5 d (55.1)		184.2 d (62.1)	184.2 d (61.5)		
$\delta(C_1)$[b]	144.5 s		144.4 s		141.6 s	141.4 s		
$\delta(C_6H_5)$	133.3-126.1		132.9-126.0		132.9-127.3	132.9-126.7		
$\delta(C_5H_5)$	94.2 s		92.7 s		93.8 s	92.2 s		
δ(CH)	56.9 d (16.3)		56.3 d (13.5)		65.9 d (6.9)	66.9 d (6.9)		
$\delta(CH_3)$	23.6 s		23.6 s		19.1 s	19.3 s		

[a] 400 MHz-Spektrum: δ = 5.19 dq, $^3J(HH)$ = 6.7 Hz, $^4J(PH)$ = 2.6 Hz; [b] ipso-C-Atom

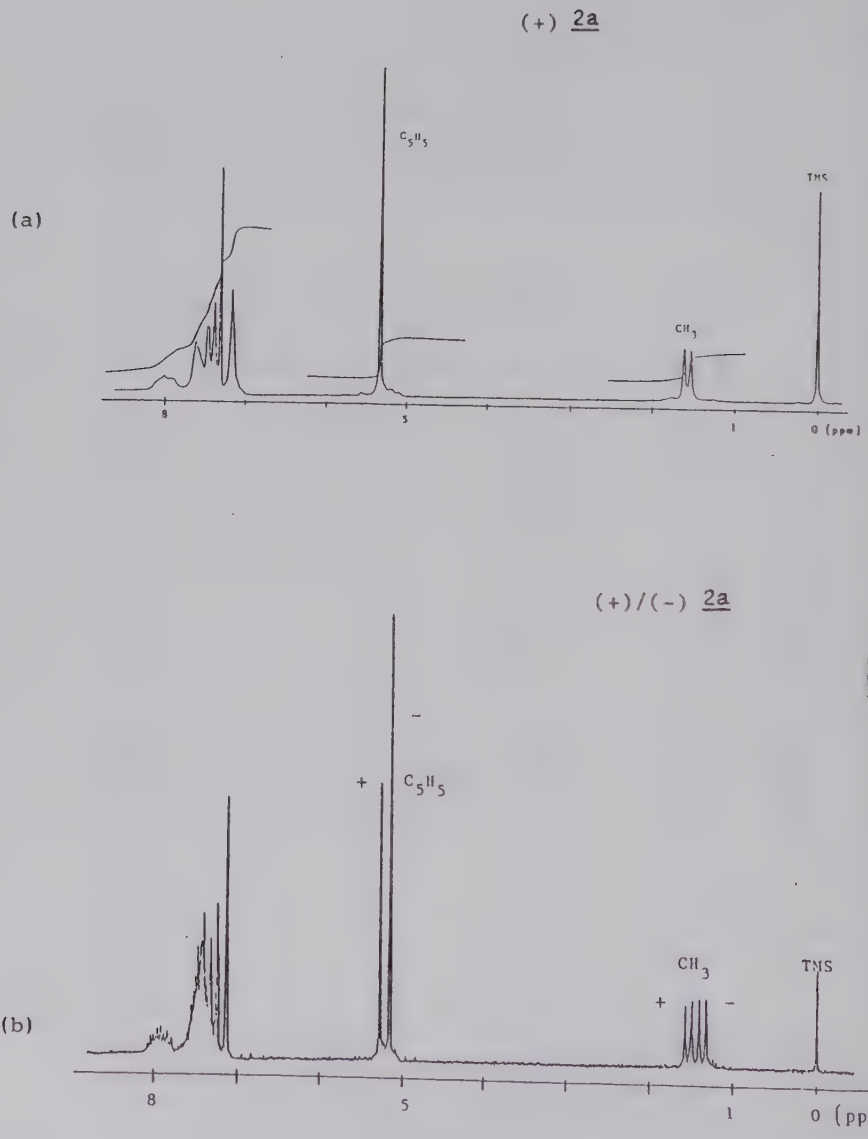


Abb. 3 ^{1}H-NMR-Spektrum von $CpMo(CO)_2SC\left[NCH(Ph)Me\right]PPh_2$ (2a)
(Lsg. $CDCl_3$, a: -50°C, b: +30°C)

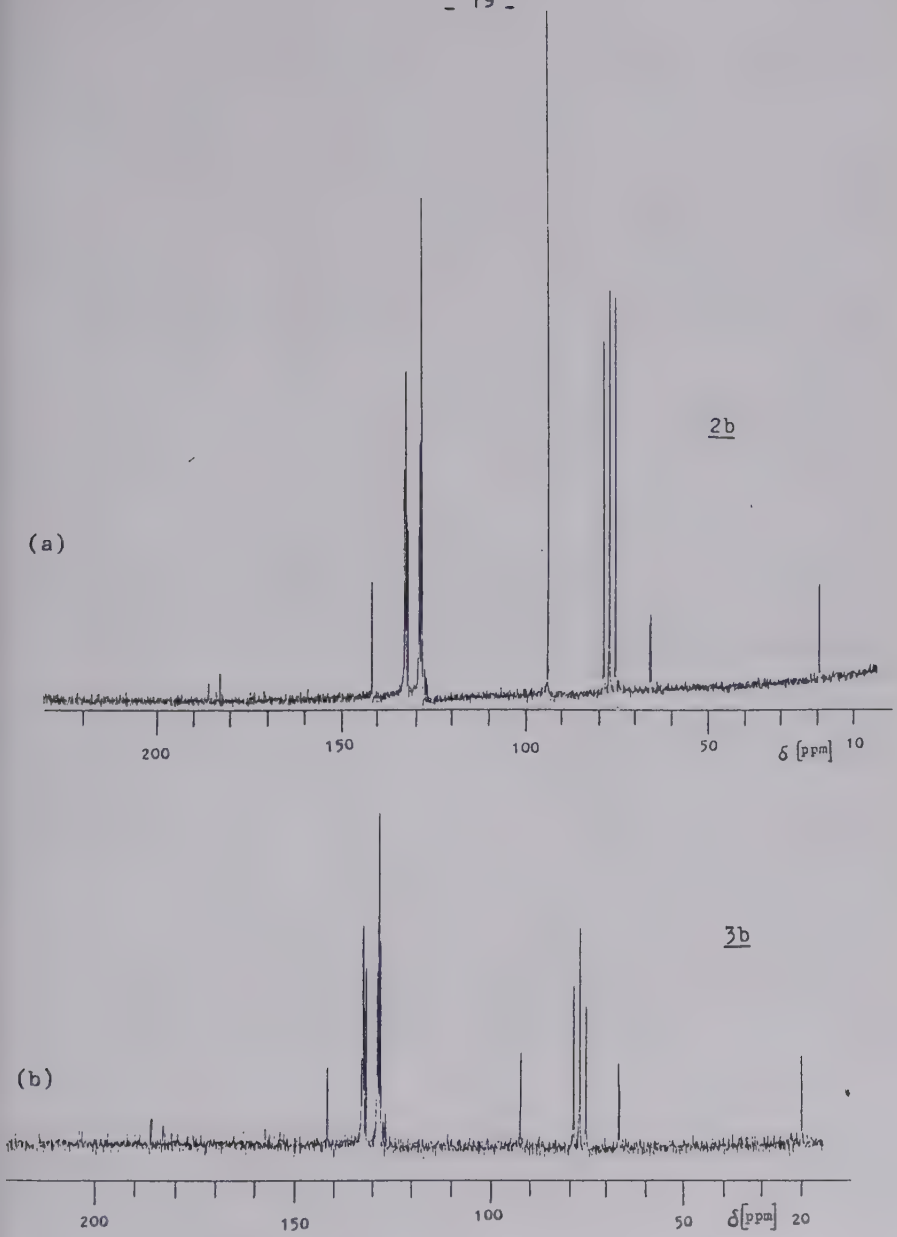


Abb. 4 $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der S,N-Chelate 2b (a) und 3b (b) (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

2.4 Kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung

Diastereomere Metallkomplexe mit quadratisch-pyramidaler Geometrie sind in Lösung konfigurationslabil und epimerisieren in der Regel nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung[17,52]. Die Abnahme der Drehwerte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für die Komplexe 2a (Mo) und 3a (W) in Toluol bei 589 nm (Natrium-D-Linie) im Temperaturbereich 293-313 K (20-40°C) polarimetrisch verfolgt.

Aus der Geradensteigung der Gleichung

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = - kt + \ln(\alpha_o - \alpha_\infty)$$

läßt sich die effektive Geschwindigkeitskonstante der Epimerisierungsreaktionen 2aA $\rightleftharpoons$ 2aB (Mo) und 3aA $\rightleftharpoons$ 3aB (W) graphisch bestimmen, wobei α_∞ hier einen Korrekturfaktor darstellt. Die Halbwertszeiten erhält man aus der Beziehung $\tau = \ln 2/k$.

Aus der EYRING-Gleichung

$$R \ln \frac{k_T \cdot h}{k T} = \Delta S^{\neq} - \frac{\Delta H^{\neq}}{T}$$

(k_T = Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T)

lassen sich die Aktivierungsparameter graphisch ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle V aufgeführt.

Tab. V Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und mittlere Aktivierungsparameter der Epimerisierungsreaktionen 2aA $\rightleftharpoons$ 2aB und 3aA $\rightleftharpoons$ 3aB im Temperaturbereich 293-313 K

(λ = 589 nm; Lösung in Toluol, Konz. 10 mg/ml)

Ausgangs-komplex	Temp. T [K]	Konstante k [s^{-1}]	HWZ τ [min]	$\overline{\Delta H}^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\overline{\Delta G}^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\overline{\Delta S}^{\ddagger}$ [J/mol·K]
2aA (Mo)	293	$(2.42\pm0.05)\cdot10^{-4}$	47.7			
	303	$(7.12\pm0.4)\cdot10^{-4}$	16.2	82±2	94.4±4	-34.7±7
	313	$(2.25\pm0.1)\cdot10^{-3}$	5.1			
3aA (W)	293	$(2.08\pm0.1)\cdot10^{-4}$	55.5			
	303	$(6.17\pm0,5)\cdot10^{-4}$	18.7	84±2.5	92.7±5	-28.7±9
	313	$(2.02\pm0.1)\cdot10^{-3}$	5.8			

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ ist mit den Werten für S,N-Chelatkomplexe vergleichbar[7]. Unterschiede ergeben sich jedoch für die Enthalpie- und Entropieglieder. Im Vergleich zum Mo-Komplex $[(h^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2\overline{SC(CH_3)}\overline{NCH(CH_3)C_6H_5}]$ fällt bei den P,S-Komplexen $\Delta S^{\ddagger}$ stärker negativ aus, was auf einen höher geordneten Übergangszustand schließen läßt. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen verläuft bei den S,N-[7] und N,N-Chelatkomplexen[52] die Epimerisierung beim Molybdän langsamer.

2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die starke Abnahme des Drehwinkels während der Epimerisierung läßt darauf schließen, daß die chiroptischen Eigenschaften der Komplexe im wesentlichen vom Metall bestimmt werden[4]. Aus diesem Grunde zeigt der von JAWAD[45] synthetisierte Mangankomplex $(OC)_4\overline{MnSC[NCH(Ph)Me]}PPh_2$, der zwar über ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom verfügt, aber am Metallzentrum selbst achiral ist, nur einen spezifischen Drehwinkel von $[\alpha]_D^{20} = -4.4°$. Bei der Komplexierung von (+),(-)-1a findet demnach keine nennenswerte optische Induktion statt, was nach der großen Entfernung der beiden Asymmetriezentren über vier Bindungen auch nicht überraschend ist, wenn nicht kinetische Faktoren die Selektivität entscheidend begünstigen würden, etwa durch einen cyclischen Übergangszustand mit benachbarten Asymmetriezentren. Daß man hier trotzdem eine hohe Selektivität findet, ist in erster Linie auf den Löslichkeitsunterschied beider Diastereomeren zurückzuführen.

Demgemäß beobachtet man bei der homogenen Syntheseführung von Anfang an zwei Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum, die den Diastereomeren A und B entsprechen. Bei den S,S-Chelaten 2cA,B und 3cA,B ist die Entfernung der Asymmetriezentren die gleiche wie bei den P,S-Chelatkomplexen. Infolgè des fehlenden Löslichkeitsunterschiedes geht die Selektivität hier völlig verloren.

Da die CD-Kurven der P,S-Chelatkomplexe (+)-2aA, (+)-3aA bzw. (-)-2aA, (-)-3aA einen synchronen Verlauf aufweisen, kann man davon ausgehen, daß Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit gleichen Liganden identische Konfiguration am Metall besitzen.

Dagegen muß die Stereoselektivität der S,N-koordinierten Komplexe (-)-2bA und (-)-3bA sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt sein. Dies steht im Einklang mit den Vorstellungen von BRUNNER, wonach das stabilere Diastereomere A eine Vorzugskonformation mit direkter Wechselwirkung von Cyclopentadienyl- und C-Phenylring einnimmt[5,6].

Nach der Röntgenstrukturanalyse des verwandten S,N-Thioamid-Komplexes $CpMo(CO)_2\overline{SC(Me)NC}*HMePh$[10] (vgl. auch[53]) kann aufgrund des gleichen Vorzeichens und Betrages des spezifischen Drehwinkels auf S-Konfiguration am Metall geschlossen werden.

Die Zuordnung der Konfigurationssymbole erfolgte nach dem erweiterten CIP-System[54]. Danach kommt dem Cp-Ring die formale Ordnungszahl 6x5 = 30 zu. Es folgen Schwefel mit 16 und Phosphor mit 15. Der linken Formel auf Seite 12 ist demnach die R_M-Konfiguration zuzuordnen. Für die Zuordnung der Konfiguration am C-Atom gilt die Prioritätsfolge N>Ph>Me>H.

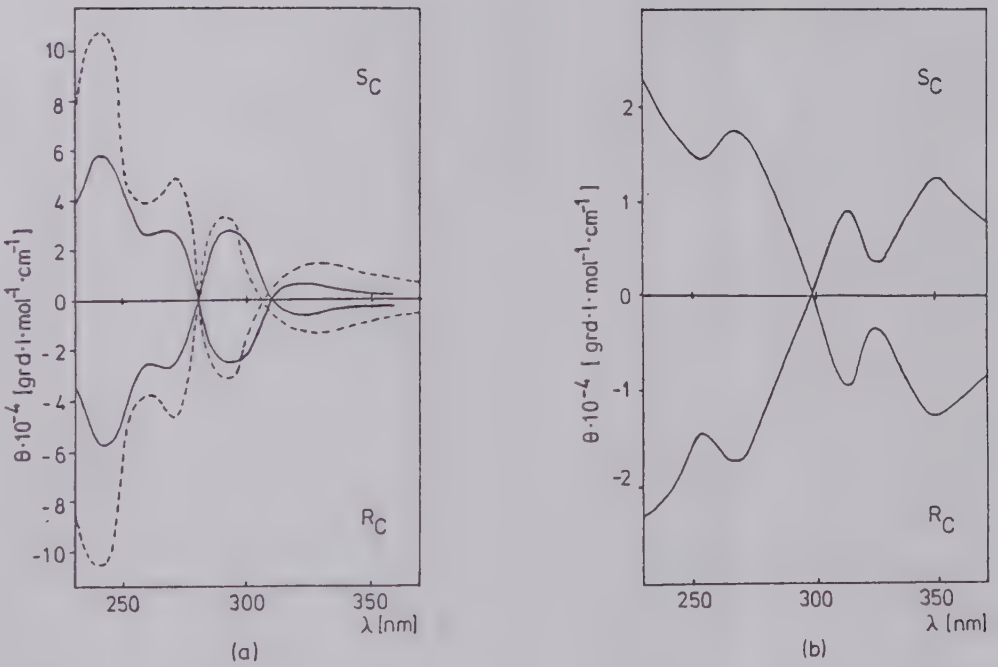
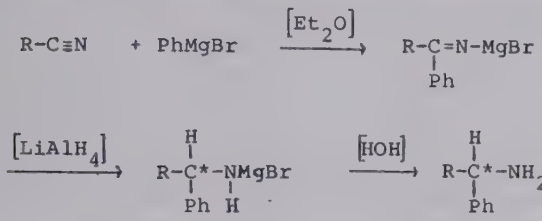


Abb. 5 CD-Spektren von $CpM(CO)_2SC[NCH(Ph)Me]PPh_2$ (2aA, 3aA): (M = Mo) (———), W (-----)) (a) sowie von 2bA (b); obere Diagrammhälfte S_C-Konfiguration (350 nm), (-)-Form. UV: λ [nm] (in Klammern: ε [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]) (Lsg. $CHCl_3$) 260 (13230), 430 (3680) (2a); 255 (9760), 432 (2920) (3a)

5. Darstellung und diastereoselektive Komplexierung der N-C*-chiralen Phosphinothioformamide 4-6

5.1 Synthese

Da für die Synthese N-C*-chiraler Phosphinothioformamide als Ausgangssubstanz ein chirales primäres Amin benötigt wird (siehe Abschnitt 1), wurden zunächst einige weitere optisch aktive Amine dargestellt. Die Synthese erfolgte in einer Zweistufenreaktion: Umsetzung einer Grignardverbindung mit einem Nitril und anschließende Reduktion mit Lithiumalanat[9]:



(R = Et, i-Pr)

Aus den Aminen konnten über die chiralen Isothiocyanate die entsprechenden sekundären Phosphinothioformaide und P-Oxide (4-6) gemäß Gleichung (1) und (2) synthetisiert werden. Auf die Darstellung der P-Sulfide wurde aufgrund ihrer geringen stereospezifischen Komplexierung (siehe Abschnitt 2) verzichtet. Ferner war es wegen der zu großen Raumbeanspruchung des organischen Restes am Stickstoff-Atom nicht möglich, eine S,N-Koordination der P-Oxide 4b und 5b zu erreichen, so daß nur die P,S-Koordination näher untersucht wurde. Die Liganden wurden bei der Komplexierung als Racemat eingesetzt.

$Ph_2\overset{X}{\overset{\|}{P}}-C(S)-NH-C^*HR^1R^2$ (X = 2e, O)

Verbindung	R^1	R^2	X
4a	Ph	Et	2e
4b	Ph	Et	O
5a	Ph	i-Pr	2e
5b	Ph	i-Pr	O
6[a]	Me	Et	2e

[a] sek. Butylderivat aus käuflichem 2-Aminobutan

3.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen 4-6 unterscheiden sich kaum von denen der Liganden 1a-c. Für die Phosphinoxide 4b und 5b wird wiederum eine langwellige Verschiebung der ν(NH)-Valenzschwingung gefunden (vgl. Abschn. 1). Die Thioamid-B-Bande ν_1(NCS) erscheint zwischen 1505 und 1480 cm^{-1}.

3.3 NMR-Spektren

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 4a,b und 5a,b verhalten sich die Signale des Methin-Protons am asymmetrischen C-Atom ähnlich wie bei 1a-c, d. h. die Kopplungskonstanten mit den Protonen des benachbarten Alkylrestes und dem NH-Proton sind nahezu gleich. Man findet daher ein Pseudoquartett bei 4a und 4b bzw. ein Pseudotriplett bei 5a und 5b. Aus dem 400 MHz-Spektrum von 5b ist ersichtlich, daß das Triplett infolge der Kopplung mit dem ^{31}P-Kern in Dubletts aufgespalten wird. Als weitere Besonderheit ist die Nichtäquivalenz der beiden diastereotopen CH_3-Gruppen des Isopropylrests von 5a und 5b zu erwähnen[55]. Man findet jeweils zwei Dubletts, deren Zentren 0.08 bzw. 0.16 ppm auseinanderliegen. Das gleiche gilt für die beiden H-Atome der CH_2-Gruppe in 4a

und 4b. In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren erscheint das CS-Signal von 4a und 5a als Dublett bei 206 ppm mit $^1J(PC)$ = 37.5 bzw. 38.9 Hz. Die chemischen Verschiebungen in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren sind mit denen von 1a,b vergleichbar.

Sämtliche spektroskopischen Daten der Verbindungen 4-6 sind in Tabelle VI aufgeführt.

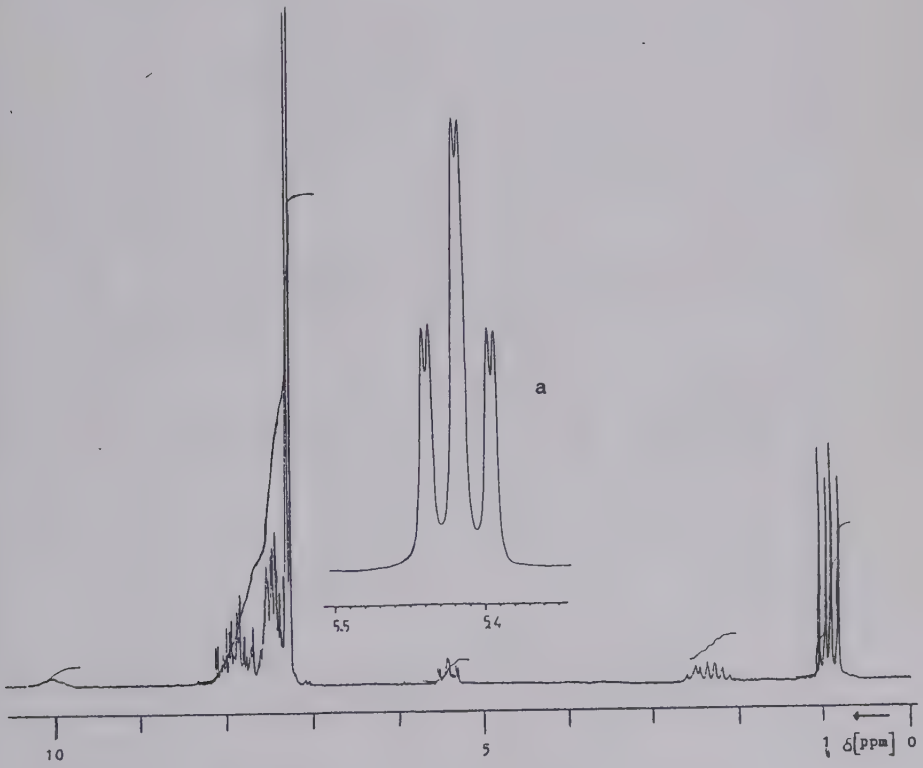


Abb. 6 ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2P(O)$-C(S)-NH-C*H(i-Pr)Ph (5b)
(Lösung in $CDCl_3$, int. TMS-Standard)
[a] Pseudotriplett des Methin-Protons am asymm. C-Atom (400 MHz)

Tab. VI Spektroskopische Daten der Liganden 4-6
IR: fest, KBr (4b,5a,b); Film (4a,6), ν[cm^{-1}]. ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard, δ[ppm] (in Klammern: J [Hz], $^{4}J(PH)$, $^{1}J(PC)$ [Hz]). $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard, δ[ppm].

	4a	4b	5a	5b	6
IR					
ν(NH)	3333 s	3121 vs b	3327 s	3128 vs b	3333 s
ν_1(NCS)	1489 vs	1505 vs	1481 vs	1503 vs	1489 vs
ν_2(NCS)	1365 vs	1367 vs	1363 vs	1375 vs	1362 vs
ν(PO)		1176 vs		1187 vs	
^{1}H-NMR					
δ(NH)		9.9 b		10.0 b	
$\delta(C_6H_5)$	7.8-7.0 m	8.1-7.3 m	7.6-6.9 m	8.1-7.3 m	7.5-7.2 m
δ(C*H)	5.62 mc [a]	5.57 dq	5.49 mc [b]	5.41 dt [c]	4.57 mc
	(7.1)	(8.5,1.9)		(8.6,1.7)	
$\delta(R^1)$ [d]					1.04 d (CH_3)
$\delta(R^2)$ [e]	2.06-1.62 m	2.16-1.86 m	2.2-1.7 m	2.30 mc [c]	1.5-1.2 m
	(CH_2)	(CH_2)	(CH)	(CH)	(CH_2)
	0.8 t	0.92 t	0.75-0.70 d	1.01,0.85 d	0.72 t
	(7.3)	(7.3)	(6.7)	(6.7)	(7.3)
	(CH_3)	(CH_3)	(CH_3)	(CH_3)	(CH_3)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	17.0 s	18.7 s	16.3 s	18.5 s	16.5 s

[a] Pseudoquartett; [b] dd (M-Teil eines AMX-Spinsystems), $^{3}J(HH)$ = 8.4,6.8 Hz; [c] 400 MHz-NMR-Spektrum; [d] Me bei 6; [e] Et bei 4a,b, i-Pr bei 5a,b

Fortsetzung von Tabelle VI

	4a	4b	5a	5b
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR				
δ(CS)	206.4 d (37.5)	196.0 d (88.0)	205.9 d (38.9)	195.9 d (88.1)
δ(C_1) [f]	140.0 s	139.4 s	139.0 s	139.0 s
δ(C_6H_5)	132.8-126.5	133.0-126.7	134.5-126.6	132.7-123.9
δ(C*H)	60.1 s	60.2 d (5.7) [g]	63.6 s	64.6 d (5.7) [g]
δ(CH_2)	28.4 s	28.3 s	———	———
δ(CH) (i-Pr)	———	———	32.8 s	32.9 s
δ(CH_3)	10.9 s	10.6 s	18.9 s	19.4 s
δ(CH_3)	———	———	17.7 s	19.0 s

[f] ipso-C-Atom; [g] $^{3}J(PC)$ [Hz]

3.4 Untersuchung der Diastereoselektivität bei der Koordination der Liganden 4-6

Wie schon bei der Diskussion in Abschnitt 2.5 erwähnt, hängt die Selektivität in hohem Maße von der Reaktionsführung ab; dies gilt vor allem bei den P,S-koordinierten Chelatkomplexen. Zum anderen spielen aber auch sterische Faktoren, die eine bestimmte Vorzugskonformation bewirken, eine wichtige Rolle, z. B. die in Abschnitt 2.5 diskutierte Cp/Ph-Wechselwirkung[5,6].

Aus diesem Grunde wird es verständlich, daß die Koordination von 6 zu den Komplexen $Cp(CO)_2\overline{MSC(N\text{-}s\text{-}Bu)PPh_2}$ (M = Mo,W) - nur aliphatische Reste im N-Substituenten - völlig unselektiv verläuft. Man erhält annähernd ein 1:1-Gemisch von 11A,B (Mo) bzw. 12A,B (W). Im Gegensatz dazu ist bei den Liganden 4a und 5a eine deutliche Steigerung der Selektivität festzustellen. Obwohl hier die Löslichkeit der Komplexe in Methanol gegenüber 2a und 3a stark zunimmt, was zu einer Abnahme der Selektivität führen sollte, konnte zumindest in einem Fall ein diastereomerenreiner Komplex dargestellt werden, und zwar bei der Koordination von 4a zum Molybdän-Komplex $Cp(CO)_2\overline{MoSC[NCH(Ph)Et]PPh_2}$ (7A). Dies gelang durch eine geringfügige Abänderung der Arbeitsvorschrift, wobei die methanolische Lösung nach Beendigung der Kohlenmonoxid-Entwicklung mit soviel Wasser versetzt wird, daß sich der an der Eintropfstelle bildende Niederschlag gerade wieder auflöst, und diese Lösung im Eisschrank bei -25°C der Kristallisation überlassen wurde.

Das sich bei der Epimerisierung bei 40°C in $CDCl_3$-Lösung bildende Diastereomere 7B liegt im Gleichgewichtszustand sogar im Überschuß vor. Aus den Integralen der beiden Singuletts für den Cyclopentadienylring und der Tripletts für die CH_3-Gruppe ergibt sich ein B/A-Verhältnis von ungefähr 60:40. Die analoge Wolfram-Verbindung (8) ließ sich jedoch nicht diastereomerenrein isolieren; man erhält ein Isomeren-

gemisch mit etwa dem gleichen B/A-Verhältnis wie bei 7. Auch die Komplexierung von 5a (Isopropylrest am asymmetrischen C*-Atom) zu den entsprechenden P,S-Chelaten $Cp(CO)_2\overline{MSC[NCH(Ph)i\text{-}Pr]}PPh_2$ (M = Mo (9), W (10)) verläuft mit hoher Selektivität, allerdings entsteht hier überwiegend das Isomere B in einem Diastereomerenüberschuß (d.e.) von etwa 70 % (Mo) bzw. 60 % (W). Nach Einstellung des Epimerisierungsgleichgewichts beträgt das Verhältnis B/A ähnlich wie bei 7 und 8 ungefähr 60:40.

Die Ergebnisse zeigen, daß trotz der großen Entfernung der Asymmetriezentren (4 Bindungen) im Gleichgewicht ein Diastereomerenverhältnis B/A > 1 vorliegt. Es ist hier also eine echte, thermodynamisch bedingte, asymmetrische Induktion anzunehmen[7-9]. In Ermangelung einer Röntgenstrukturbestimmung[34] können noch keine Aussagen über die Ursachen dieses distalen Selektivitätseffekts gemacht werden. Möglicherweise ist bei größeren Alkylresten am asymmetrischen C*-Atom die freie Drehbarkeit um die N-C*-Bindung gehindert. Wie der Vergleich mit den Komplexen 11 und 12 zeigt, ist die Anwesenheit eines aromatischen Restes am asymmetrischen C*-Atom offenbar Voraussetzung.

3.5 Spektroskopische Daten

Die Lagen der ν(CO)- und ν(CN)-Schwingungsbanden unterscheiden sich wie erwartet kaum von denen der Verbindungen 2 und 3. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 7A zeigt ein Triplett für die CH_3-Gruppe bei 0.94 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^3J(HH)$ = 7.1 Hz sowie Multipletts für CH und CH_2. Die entsprechenden Signale des Epimeren 7B sind nach höherem Feld verschoben. Bei 9 und 10 findet man ein Dublett von Dubletts für das Methin-Proton am asymmetrischen C*-Atom bei 4.65 bzw. 4.59 ppm (B Die zugehörigen Kopplungskonstanten von 9 (Mo) betragen $^3J(HH)$ = 7.7 Hz und $^4J(PH)$ = 2.5 Hz bzw. 7.5 und 2.4 Hz für 10 (W). Zur Klärung der Multiplettstruktur der Methylsignale in 9 und 10

war die Aufnahme eines 400 MHz-Spektrums unumgänglich, da bei 80 MHz lediglich ein Dublett und ein Triplett zu beobachten ist. Da im Spektrum des freien Liganden 5a zwei Dubletts für die diastereotopen CH_3-Gruppen auftreten (s. Abschn. 3.3), sollten in komplexierter Form insgesamt acht Linien für beide Diastereomere erscheinen. Tatsächlich findet man im Hochauflösungsspektrum je vier Linien, die den Diastereomeren A und B entsprechen, wobei der Unterschied in der chemischen Verschiebung beider Methylgruppen des Diastereomeren A deutlich größer ist. Beim Hauptisomeren B unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen nur um 0.005 ppm (9) bzw. 0.013 ppm (10). Die entsprechenden Signale des Epimeren A erscheinen bei tieferem Feld.

Bei 11 und 12 erhält man wie erwartet einen kompletten doppelten Signalsatz für den gesamten sek. Butylrest, wobei die Signale ineinander verschoben sind. Auf eine Auflösung der Multipletts wird daher verzichtet. Als Sonde verbleiben noch die Cp-Signale im ^1H- und die beiden Phosphor-Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum. In den chemischen Verschiebungen unterscheiden sich beide Diastereomere nur geringfügig, so daß bei der Wolfram-Verbindung 12 jeweils nur ein Wert angegeben werden kann. Vergleichbare Ergebnisse fand auch BRUNNER bei den Thioamid-Komplexen mit rein aliphatischen Resten am Stickstoff[9]. Die spektroskopischen Daten der Chelatkomplexe 7-12 sind in Tabelle VII aufgelistet.

Tab. VII Spektroskopische Daten der Komplexe 7-12
IR: fest, KBr (in Klammern: Lsg. $CHCl_3$), ν [cm^{-1}]; ^{1}H-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard, δ [ppm] (in Klammern: $^3J(HH)$, $^4J(PH)$ [Hz]); $^{31}P\{^1H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard, δ [ppm] (in Klammern: $^1J(^{183}W-^{31}P)$ [Hz]).

	7A	7B	8A	8B
IR				
ν(CO)	1950 vs		1937 vs	
	(1957)		(1944)	
	1870 s		1852 s	
	(1877)		(1858)	
ν(CN)	1570 m		1574 m	
^{1}H-NMR				
$\delta(C_6H_5)$	8.1-7.1 m		8.0-7.1 m	
$\delta(C_5H_5)$	5.28 s	5.12 s	5.38 s	5.24 s
δ(C*H)	4.91 mc [a]	——— [c]	4.85 mc [b]	——— [c]
$\delta(CH_2)$	1.87 mc [b]	——— [c]	1.81 mc [b]	——— [c]
$\delta(CH_3)$	0.94 t	0.64 t	0.84 t	0.55 t
	(7.1)	(7.1)	(7.2)	(7.0)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR	22.7 s	24.1 s	0.5 s	2.0 s
			(229)	(230)

[a] Dublett von Tripletts; [b] Pseudo-Quintett;
[c] Überlagerung mit dem Signalsatz von A

Fortsetzung von Tabelle VII

	9A	9B	10A	10B	11A,B	12A,B
IR						
ν(CO)	1949 vs	(1958)	1930 vs	(1945)	1952 vs (1958)	1941 vs (1946)
	1872 s	(1880)	1860 s	(1861)	1895 s (1879)	1880 s (1862)
ν(CN)	1570 m		1579 m		1570 m	1574 m
^{1}H-NMR						
$\delta(C_6H_5)$		8.0-7.1 m		8.0-7.1 m	7.9-7.2 m	7.8-7.2 m
$\delta(C_5H_5)$	5.27 s	5.05 s	5.37 s	5.17 s	5.16, 5.15 s	5.26 s
δ(C*H)	4.76 dd [d]	4.65 dd	4.70 dd [d]	4.59 dd	3.92 mc	3.85 mc
		(7.7,2.5)		(7.5,2.4)		
δ(CH)	2.16 mc [d]	2.04 [d]	2.16 mc [e]	2.02 [e]	——	——
$\delta(CH_3)$	0.850 d	0.630 d [d]	0.849 d	0.601 d [d]	——	——
$\delta(CH_3)$	0.925 d	0.635 d	0.925 d	0.614 d	——	——
	(6.7)	(6.7)	(6.7)	(6.6)	[f]	[f]
$^{31}P\{^1H\}$-NMR		24.3 s		2.3 s	23.16,23.20 s	1.25 s
				(231)		(231)

[d] 400-MHz-NMR-Spektrum; [e] Pseudo-Oktett; ^3J(HH) ~7.1 Hz; [f] CH_3- und C_2H_5-Signale:
1.62-0.43 m (11A,B)
1.50-0.40 m (12A,B)

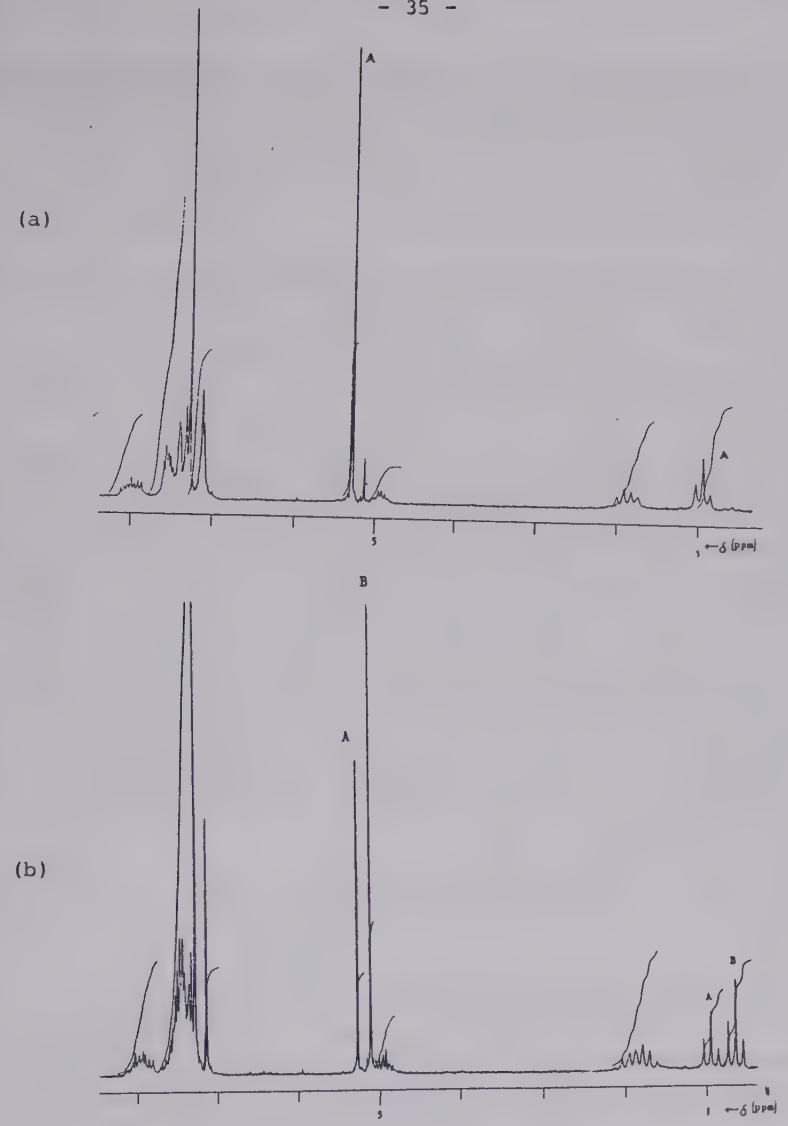


Abb. 7 ^{1}H-NMR-Spektrum von $Cp(CO)_2\overline{MoSC[NCH(Ph)CH_2CH_3]}PPh_2$ (7)
(a: bei -40°C, b: nach der Epimerisierung bei +30°C)
(Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

4. Darstellung und Eigenschaften chiraler N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester der allgemeinen Zusammensetzung $Ph_2P(X)C(S)NHC^*H(R)COOCH_3$ (X = 2e,O)

4.1 Darstellung

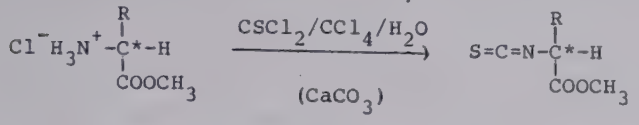
Ausgangssituation zur Darstellung und Komplexierung N-funktioneller Aminosäureester-Liganden waren die Arbeiten von BECK[56-61], der Platin(II)-Komplexe mit Aminosäureestern bzw. mit N-Dithiocarboxy-α-aminosäuren synthetisierte. Im Falle des Bis(glycinato)platin(II)-Komplexes[57] konnten Reaktionen an der α-Methylengruppe durchgeführt werden, da diese durch die Chelatbindung aktiviert wird. Unser Ziel war zunächst, Thiocarbamoylphosphine aus natürlichen Aminosäuren darzustellen[33]. Auch hier sollte die Synthese über die entsprechenden Isothiocyanate verlaufen, da diese durch weitere Umsetzung mit sekundären Phosphinen zu den neuen Liganden führen müßten, falls störende Nebenreaktionen an der Carboxylgruppe ausgeschlossen werden. Aus diesem Grunde wurden die S-konfigurierten Aminosäuren zuerst verestert, um die Carboxylgruppe zu schützen. Die Thionylchlorid-Methode ist hierfür am besten geeignet[62], wobei das Methanol im achtfachen Überschuß eingesetzt wird:

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{R\text{-}C^*H\text{-}COOH} + CH_3OH + SOCl_2 \longrightarrow \underset{\underset{NH_3^+Cl^-}{|}}{R\text{-}C^*H\text{-}COOCH_3} + HCl + SO_2 \qquad (6)$$

Zur Darstellung der entsprechenden Isothiocyanate ist hier jedoch die früher verwendete Methode mit Kohlenstoffdisulfid und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid nicht geeignet, da sonst eine Peptidbindung gebildet würde.

Die Umsetzung der Aminosäuremethylester-hydrochloride mit Thiocarbonyldichlorid erwies sich als beste Synthesemethode, da sie einen stereospezifischen Reaktionsablauf verspricht[63,64]. Thiophosgen findet in der organischen Chemie eine breite Anwendung, unter anderem auch bei der Überführung von primären

Aminen in Isothiocyanate[65], wobei weitere funktionelle Gruppen wie OH, COOR, SO_2NR_2, COR selten stören. Die Hydrochloride wurden in wenig Wasser gelöst und mit dem 1.5-fachen Überschuß an Thiophosgen umgesetzt. Das sich bildende Isothiocyanat geht dabei in die organische Phase über:

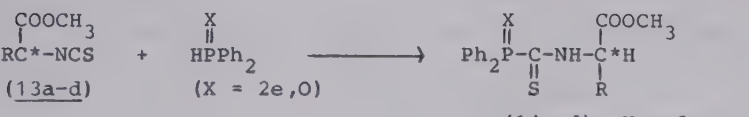


(7)

(13a-d)

13-15	a	b	c	d
R	CH_3	$C_6H_5CH_2$	$(CH_3)_2CH$	C_6H_5
	(Ala)	(Phe)	(Val)	(Phenylglycin)
Konfig.	L	L	L	D

Die weitere Umsetzung mit Diphenylphosphin bzw. mit Diphenylphosphinoxid zu den entsprechenden N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-aminocarbonsäuremethylestern und P-Oxiden gelang problemlos in guten Ausbeuten:

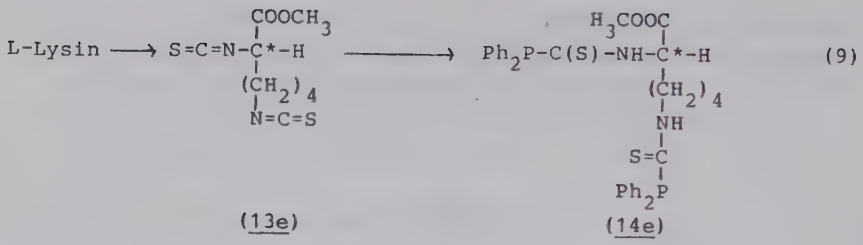


(8)

(14a-d): X = 2e

(15a,b): X = O

Mit Ausnahme von L-Lysin und D-Phenylglycin verliefen alle Umsetzungen stereospezifisch; möglicherweise findet in diesem Fall eine thermische Racemisierung während der Destillation statt:



(13e) (14e) (9)

In Tabelle VIII sind die spezifischen Drehwerte der Verbindungen 13-15 zusammengefaßt.

Tab. VIII Spezifische Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ (Konz. ca. 10 mg/ml in Toluol).

Verbindung		spez. Drehwinkel [°]
SCN-C*H(Me)COOMe (L-Ala)	13a	+ 30.2
SCN-C*H(CH_2Ph)COOMe (L-Phe)	13b	- 72.2
SCN-C*H(i-Pr)COOMe (L-Val)	13c	+ 41.4
Ph_2P-C(S)NH-C*H(Me)COOMe	14a	- 13.0
Ph_2P-C(S)NH-C*H(CH_2Ph)COOMe	14b	+ 50.4
Ph_2P-C(S)NH-C*H(i-Pr)COOMe	14c	+ 23.3
Ph_2P(O)C(S)NH-C*H(Me)COOMe	15a	- 27.1
Ph_2P(O)C(S)NH-C*H(CH_2Ph)COOMe	15b	+ 56.7

4.2 IR-Spektren

In den IR-Spektren der Isothiocyanate 13a-e treten wie erwartet je zwei intensive Banden auf, die eindeutig ν_1(N=C=S) und ν(C=O) zuzuordnen sind. Erstere erscheint zwischen 2051 und 2086 cm^{-1}, während letztere ziemlich lagekonstant um 1740 cm^{-1} beobachtet wird. Im Falle von 13e (Lysin) findet man noch

eine Schulter bei 2178 cm^{-1}. Die ν(NH)-Schwingungsbanden der PO-Verbindungen 15a,b sind auch hier wieder langwellig gegenüber 14a-e verschoben (vgl. Abschn. 1). Die ν(PO)-Valenzabsorptionen von 15a und 15b erscheinen bei 1185 bzw. 1174 cm^{-1}. In Tabelle IX findet man die wichtigsten Bandenlagen dieser Verbindungen.

Tab. IX IR-Daten der Verbindungen 13-15, $\nu[cm^{-1}]$ (Film; 14e,15b: fest, KBr).

	ν(NH)	ν_1(N=C=S)	ν(CO)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)	ν(PO)
13a		2065 vs	1745 s			
13b		2072 vs	1749 s			
13c		2078 vs	1745 s			
13d		2051 vs	1749 s			
13e		2086 vs	1739 s			
		2178 sh				
14a	3326 s		1739 s	1489 vs	1358 vs	
14b	3334 s		1740 s	1483 vs	1357 vs	
14c	3328 s		1735 s	1490 vs	1365 vs	
14d	3333 s		1739 s	1479 vs	1352 vs	
14e	3339 s		1737 s	1491 vs	1347 vs	
15a	3139 vs (br)		1742 s	1512 vs	1375 vs	1185 s
15b	3122 vs (br)		1739 s	1509 vs	1368 vs	1174 s

4.3 NMR-Spektren

4.3.1 ^{1}H-NMR-Spektren

In allen Fällen erscheint das Signal der Ester-Methylgruppe nahezu lagekonstant als Singulett bei 3.7 ppm. Das Methin-Signal der Isothiocyanate 13a-e ist gegenüber den Liganden 14 und 15 um etwa 1 ppm nach höherem Feld verschoben. Bei 14c erscheint das Methin-Proton des asymmetrischen C*-Atoms infolge Kopplung mit CH der Isopropylgruppe und NH als Dublett

von Dubletts mit $^{3}J(C\underline{H}\text{-}C\underline{H})$ = 8.0 und $^{3}J(C\underline{H}\text{-}N\underline{H})$ = 4.4 Hz. Das Methin-Signal der Isopropylgruppe bildet ein Multiplett höherer Ordnung (A_3B_3MX-Spin-System), das im hochaufgelösten NMR-Spektrum zu einem Pseudo-Oktett entartet. Die beiden Methin-Signale und die nicht beobachtete NH-Resonanz können separiert als AMX-Spin-System mit M = C*H betrachtet werden[55]. Durch diese Spin-Wechselwirkung wird möglicherweise die Abweichung der vicinalen Kopplungskonstanten erklärt. Wegen der Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen des Isopropylrestes treten bei den Verbindungen 13c und 14c (Valin) zwei Dubletts auf. In allen Verbindungen, die sich vom Phenylalanin ableiten, also bei 13b-15b, sind die beiden Protonen der CH_2Ph-Gruppe nicht äquivalent, da sie sich in Nachbarschaft zu einem asymmetrischen C*-Atom befinden. Man erhält ein ABX-Spin-System, wobei der AB-Teil aus acht und der X-Teil (C*H) aus vier Linien besteht[55,66]. Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen sowie die Kopplungskonstanten sind in Tabelle X gesondert aufgeführt. In Tabelle XI findet man sämtliche ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten.

Tab. X ABX-Spin-Systeme der Verbindungen 13b-15b: $-CH-CH_2Ph$ (X) (AB)

Verbindung		A	B	X[a]	(AB)	(AX)	(BX)[b]
$S=C=N-CH(COOMe)-CH_2Ph$	13b	3.13	3.25	4.48	13.8	8.7	4.4
$Ph_2P-C(S)-NH-CH(COOMe)-CH_2Ph$	14b	3.07	3.34	5.50	14.1	6.1	5.4
$Ph_2P(O)-C(S)NH-CH(COOMe)-CH_2Ph$	15b	3.22	3.40	5.48	13.8	6.7	5.5

[a] δ [ppm] [b] $|J|$ [Hz]

Tab. XI ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Verbindungen 13-15. ^{1}H-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ [ppm] (in Klammern: $^{3}J(HH)$, $^{4}J(PH)$ [Hz]). $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ [ppm].

^{1}H-NMR	δ(C_6H_5)	δ(C*H)	δ($O-CH_3$)	δ(R)
13a		4.33 q	3.77 s	1.55 d (CH_3)
		(7.1)		(7.1)
13b	7.4-7.2 m	4.48 [a]	3.79 s	3.4-3.0 m (CH_2) [a]
13c		4.14 d	3.77 s	2.3 mc (CH)
		(4.2)		1.04 d (CH_3)
				(7.0)
				0.95 d (CH_3)
				(6.8)
13d	7.5-7.3 m	5.30 s	3.78 s	———
13e		4.31 t	3.81 s	3.54 t (CH_2-N)
		(6.0)		(6.1)
				2.1-1.3 m (CH_2)$_3$

[a] ABX-Spin-System

Fortsetzung von Tabelle XI

^{1}H-NMR	$\delta(C_6H_5)$	δ(C*H)	$\delta(O-CH_3)$	δ(R)	$^{31}P\{^1H\}$-NMR
14a	7.64-7.34 m	5.2 mc [b]	3.72 s	1.45 d (CH_3) (7.1)	17.2 s
14b	7.57-6.82 m	5.50 m [a]	3.71 s	3.2 m [a] (CH_2)	16.7 s
14c	7.68-7.36 m	5.14 dd [c] (8.0,4.4)	3.70 s	2.26 mc (CH) 0.81 d (CH_3) (7.3) 0.72 d (CH_3) (7.2)	16.4 s
14d	8.11-7.12 m	6.13 d [d] (6.9)	3.76 s	——	17.3 s
14e	7.73-7.40 m	5.18 m	3.69 s	3.8-3.6 (CH_2-N) 3.1-1.1 $(CH_2)_3$	16.6 s 17.5 s
15a [e]	8.1-7.3 m	5.13 mc	3.76 s	1.60 d (CH_3) (7.4)	18.3 s
15b [e]	8.0-7.0 m	5.48 m [a]	3.72 s	3.31 m [a] (CH_2)	18.4 s

[a] ABX-Spin-System; [b] Pseudoquintett, J ~ 6.7 Hz; [c] 400 MHz-Spektrum; [d] ^3J(CH-NH); [e] δ(NH) = 9.95 br

4.3.2 ^{13}C-NMR-Spektren

Von den Verbindungen 14a-e wurden auch die $^{13}C\ ^1H$ -NMR-Spektren registriert. In allen Fällen erscheint das CS-Signal infolge der Kopplung mit dem Phosphor als Dublett bei ca. 208 ppm mit einer Kopplungskonstanten um 40 Hz. Bei 170 ppm findet man ein Singulett für die Carboxylgruppe (C=O). Da im Falle von 14a die chemischen Verschiebungen des C-Atoms der Ester-Methylgruppe und des asymmetrischen C-Atoms (C*H) nahezu gleich sind, wurde von dieser Verbindung noch ein protonengekoppeltes Spektrum aufgenommen, um eine sichere Unterscheidung der beiden Signale zu ermöglichen. Man findet für das C-Atom der Ester-Methylgruppe durch die Kopplung mit

drei Protonen ein Quartett bei 51.8 ppm mit $^{1}J(CH)$ = 147.9 Hz. Das asymmetrische C-Atom erscheint in erster Näherung als Dublett bei 52.5 ppm mit $^{1}J(CH)$ = 144.7 Hz, das infolge der Kopplung mit benachbarten Protonen (NH und CH_3) nochmals in Multipletts aufgespalten wird, deren Auflösung nicht mehr möglich ist, zumal die $^{2}J(CH)$-Kopplungskonstanten viel geringer sind. Für die Methylgruppe am asymmetrischen C-Atom findet man ein Dublett von Quartetts bei 16.1 ppm mit $^{1}J(CH)$ = 131.0 Hz und $^{2}J(CH)$ = 4.8 Hz. Das Dublett des CS-Signals im entkoppelten Spektrum wird hier nochmal in Tripletts aufgespalten. Eine genaue Erklärung kann dafür noch nicht gegeben werden; es könnte aber eine "Through-Space-Kopplung" mit den ortho-ständigen Protonen der P-Phenylringe vorliegen[68]. In Tabelle XII sind die ^{13}C-NMR-Daten aufgeführt.

Tab. XII $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten[67] der Verbindungen 14a-c. Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ [ppm], (in Klammern: $^1J(PC)$ [Hz]).

	δ (CS)	δ (CO)	δ (C_6H_5)	δ (C*H)	δ (O-CH_3)	δ (R)
14a	207.2 d (39.1)	171.0 s	134.8-128.9 m	53.2 s	52.6 s	17.0 s -CH_3-
14a[a]	207.1 dt (39.1)[b] (2.8)[b]	171.0 s	138.0-124.2 m	52.5 d (144.7)	51.8 q (147.9)	16.1 dq (131.0) (4.8)
14b	208.5 d (39.7)	170.5 s	134.9-127.1 m	58.0 s	52.4 s	36.3 s -CH_2-
14c	208.9 d (38.9)	170.4 s	134.9-128.0 m	62.1 s	52.1 s	30.6 s -CH-
						18.6 s -CH_3-
						17.7 s -CH_3-
14d	209.4 d	170.0 s	134.0-124.3 m	61.3 s	52.9 s	
14e	208.3 d (40.8)	171.2 s -C_1-	134.9-128.1 m	57.0 s -C_2-	52.6 s	45.6 s -C_6-
	207.5 d (38.4)	$Ph_2P^6C(S)NH^5-CH_2^4-CH_2^3-CH_2^2-CH^1-COOCH_3$		NHC(S)PPh_2		30.8 s -C_3-
						27.5 s -C_5-
						22.4 s -C_4-

[a] Protonengekoppeltes Spektrum; in Klammern: $^1J(CH)$, $^2J(CH)$ Hz

[b] "Through-Space-Kopplung" [Hz]

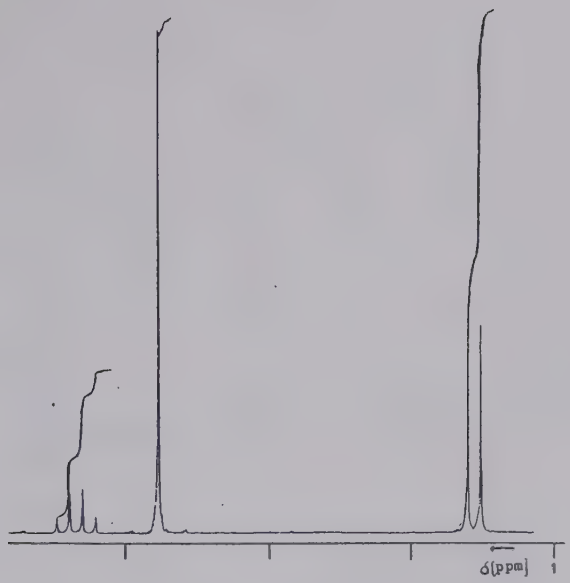


Abb. 8 ^{1}H-NMR-Spektrum von $H_3C-C^*H(NCS)-COOCH_3$ (13a) ($CDCl_3$-Lösung, int. TMS-Standard)

Abb. 9 ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2PC(S)NH-C^*H(COOCH_3)CH_3$ (14a), (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard)

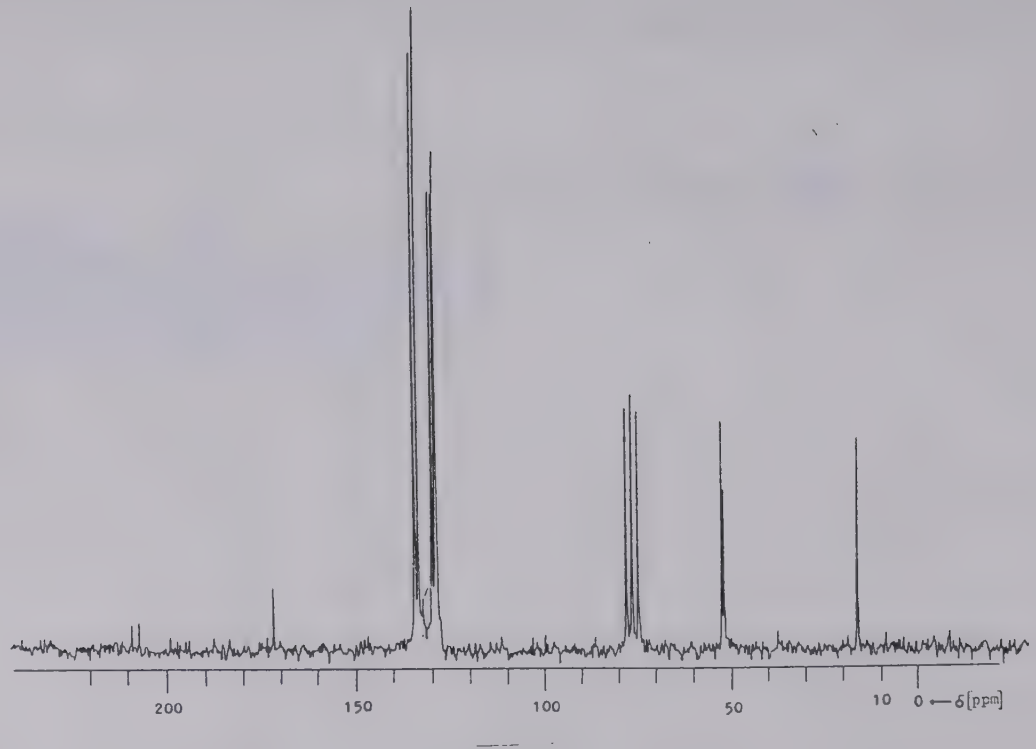


Abb. 10 $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_2PC(S)NH\text{-}C^{*}H(COOCH_3)CH_3$ (14a) in $CDCl_3$-Lösung, int. TMS-Standard

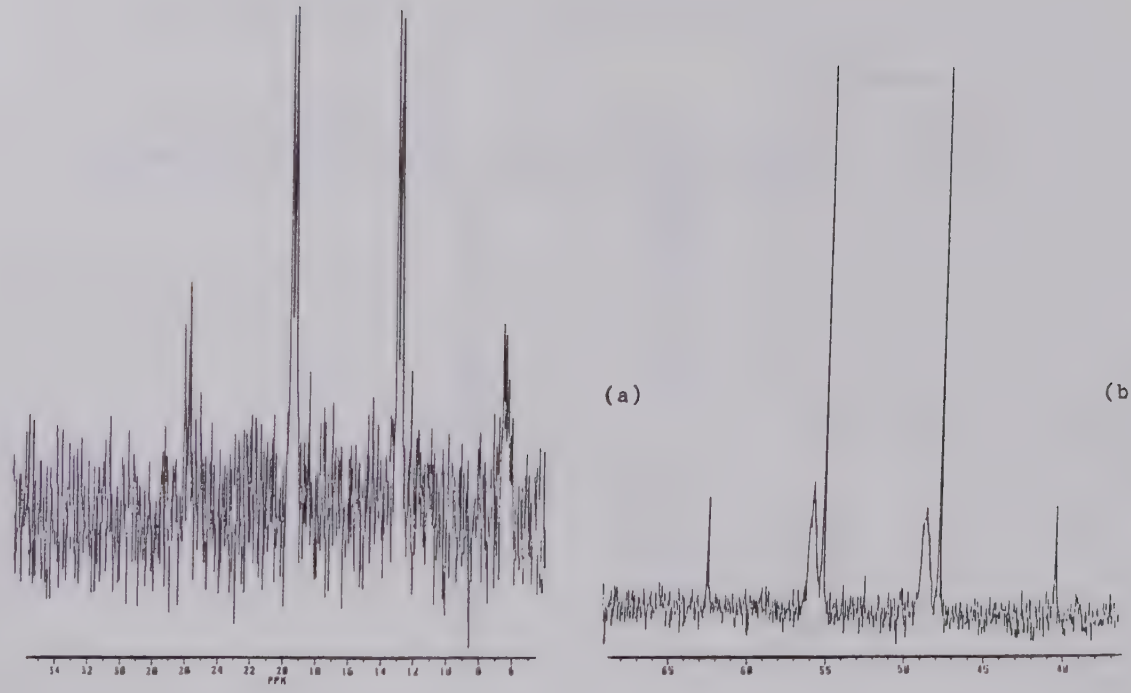


Abb. 11 Ausschnitte aus dem protonengekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 14a; Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard:
a: Dublett von Quartetts für die CH_3-Gruppe, b: Quartett für die Ester-CH_3-Gruppe mit dem "Dublett" des asymmetr. C-Atoms (C-H)

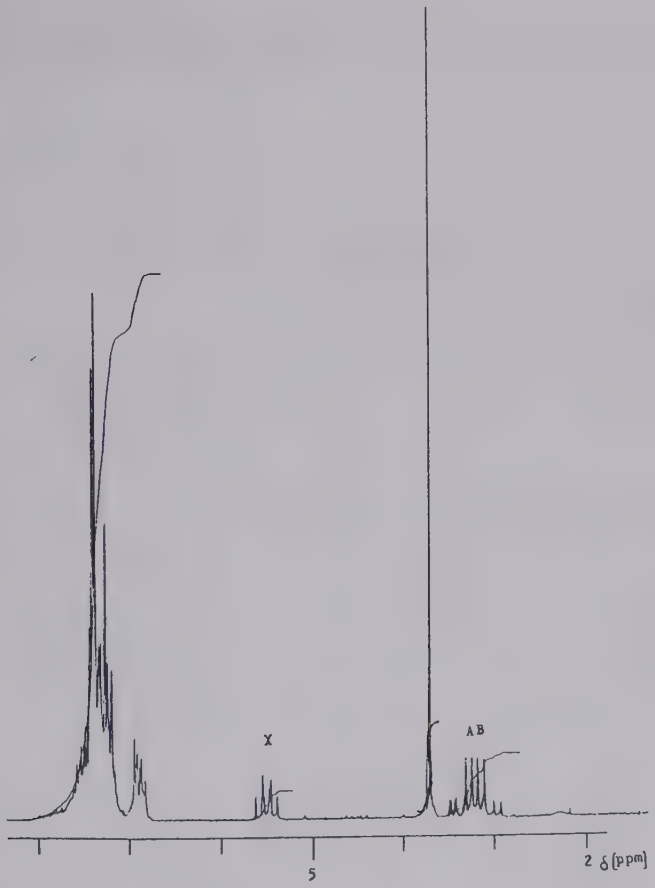


Abb. 12 ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2PC(S)NH-C^*H(COOCH_3)CH_2Ph$ (14b) Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard

5. Komplexierung der N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester 14a-d

5.1 Darstellung der Molybdän-Komplexe

Setzt man äquimolare Mengen der neuen Liganden 14a-d mit $CpMo(CO)_3Cl$ bei Raumtemperatur in Methanol um, so erhält man die Molybdän-Komplexe 16a-d gemäß Gleichung (10) in Ausbeuten um 70 %.

$$CpMo(CO)_3Cl + Ph_2PC(S)NHCH(COOMe)R \xrightarrow[-HCl,\ -CO]{} [Mo]SC(NCHR)PPh_2 \quad (10)$$
$$\qquad\qquad\qquad

gruppe zuzuordnen ist. Die übrigen charakteristischen Gruppenfrequenzen entsprechen den früher diskutierten Komplexen.

5.3 NMR-Spektren

Da sich die relativen Verschiebungen entsprechender Signale beider Diastereomeren uneinheitlich bewegen, wurde in Analogie zu Abschnitt 2 und 3 immer das im Gleichgewichtszustand überwiegende Diastereomer mit B bezeichnet. Als Sonde zur Bestimmung des Isomerenanteils eignen sich die Signale der Methoxygruppe, die im ^{1}H-NMR-Spektrum als lagekonstantes Singulett bei 3.75 bzw. 3.55 ppm erscheinen. Mit Ausnahme von 16b (R = CH_2Ph) tritt dabei das Signal von B bei tieferem Feld auf. Eine ähnliche Anomalie beobachtet man für das Cp-Signal von 16d (R = Ph). Mit Ausnahme von 16b (ABX-Spin-System) erscheint das Methin-Signal des asymmetrischen C*-Atoms als Multiplett 1. Ordnung mit $^{4}J(PH)$ = 2.5 Hz. Die Diastereotopie der Methylgruppen des Valin-Komplexes 16c ist nur für das Isomer A erkennbar. Bei den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Daten wurde wie früher nur der jeweilige Wert des Hauptisomeren B angegeben. Die Lage des Ester-Carbonyl-Signals ist gegenüber den freien Liganden nahezu unverändert. Durch den Übergang des koordinierten Liganden in die Thioimidat-Form wird das CS-Signal um 35-40 ppm nach höherem Feld verschoben[18,19]. Das Methin-Signal des asymmetrischen Kohlenstoffs erscheint als Dublett mit $^{3}J(PC)$ = 17-18 Hz. Die restlichen Signale der aliphatischen Seitenkette treten als Singuletts auf. In Tabelle XIII sind die spektroskopischen Daten der Komplexe 16a-d aufgelistet.

Tab. XIII Spektroskopische Daten der Komplexe 16a-d. IR: fest, KBr (in Klammern: Lsg. $CHCl_3$), ν [cm^{-1}]. ^1H, $^{13}C\{^1H\}$-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ [ppm] (in Klammern: $^3J(HH)$, $^4J(PH)$, $^1J(PC)$, $^3J(PC)$ [Hz]). $^{31}P\{^1H\}$-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ [ppm].

	16aA	16aB	16bA	16bB	16cA	16cB	16dA	16dB
IR:								
ν(CO)	1949 vs		1952 vs		1952 vs		1952 vs	
	(1961)		(1959)		(1960)		(1959)	
	1876 vs		1874 vs		1876 vs		1872 vs	
	(1882)		(1880)		(1883)		(1880)	
ν(CO)	1727 s		1734 s		1731 s		1735 s	
	(1729)		(1732)		(1728)		(1729)	
ν(CN)	1578 m		1575 m		1562 m		1569 m	
^{1}H-NMR:								
δ(C_6H_5)	8.1-7.4 m		7.9-7.0 m		8.0-7.4 m		8.2-7.3 m	
δ(C_5H_5)	5.26 s	5.23 s	5.20 s	4.97 s	5.26 s	5.21 s	5.14 s	5.30 s
δ(C*H)		4.77 dq		5.2-4.9[a]		4.43 dd		5.69 d
		(6.8,2.5)				(5.7,2.2)		(2.5)
δ(O-CH_3)	3.56 s	3.76 s	3.72 s	3.53 s	3.55 s	3.75 s	3.56 s	3.76 s
δ(R)	1.50 d	1.32 d		3.5-3.0 [a]		2.5-2.1	——	——
		$-CH_3$-		$-CH_2Ph$-		-CH-		
		(6.8)			1.00 d	0.74 d		
					$-CH_3$-	$-CH_3$-		
					(6.7)	(6.7) [b]		
					0.97 d	——		

Fortsetzung von Tabelle XIII

	16a	16b	16c	16d
$^{13}C\{^1H\}$- NMR:				
δ(CS) [c]	177.9 d	——	——	184.1 d
	(50.0)			(39.5)
δ(CO)	168.4 s	172.2 s	172.2 s	171.5 s
-Ester-				
δ(C_6H_5)	129.4-123.3 m	133.1-126.1 m	133.2-128.3 m	133.8-127.5 m
δ(C_5H_5)	89.4 s	94.2 s	94.3 s	94.5 s
δ(C*H)	51.9 d	62.7 d	66.9 d	65.3 d
	(17.7)	(17.1)	(16.7)	(17.7)
δ(O-$\underline{C}H_3$)	47.0 s	51.9 s	51.6 s	52.1 s
δ(R)	12.6 s	38.9 s	32.3 s	——
	-$\underline{C}H_3$-	-$\underline{C}H_2$Ph-	-$\underline{C}$H-	
			19.3 s	
			-$\underline{C}H_3$-	
			18.1 s	
			-$\underline{C}H_3$-	
$^{31}P\{^1H\}$- [d] NMR:	22.0 25.0 s	25.0 22.7 s	22.5 25.7 s	22.9 26.3 s

[a] ABX-Spin-System (Auflösung wegen Bandenüberlagerung nicht möglich);
[b] Diastereotopie hier nicht beobachtet; [c] bei 16b und 16c nicht beobachtet;
[d] zweiter Wert für das Hauptisomere B

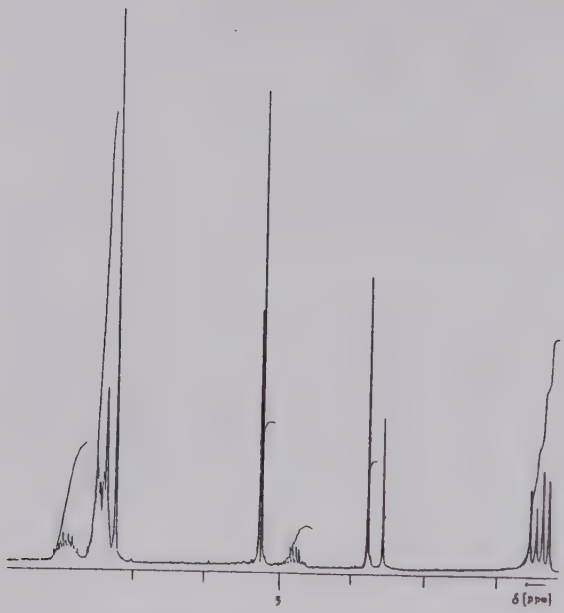
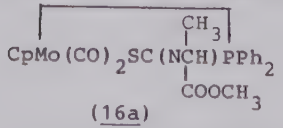


Abb. 13 ^{1}H-NMR-Spektrum des Chelatkomplexes



(16a)

in $CDCl_3$, int. TMS-Standard.

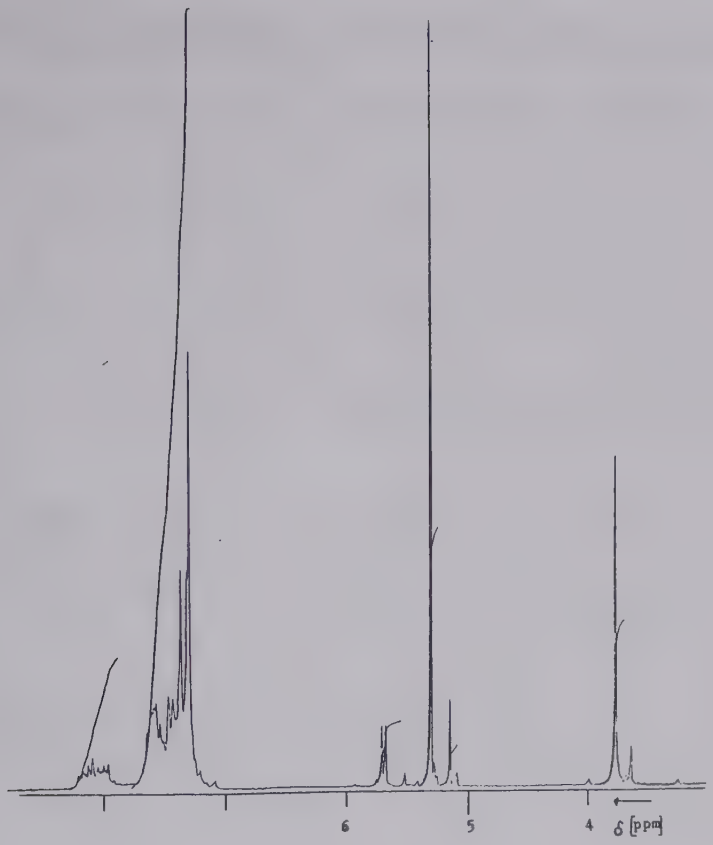


Abb. 14 ^{1}H-NMR-Spektrum von $CpMo(CO)_2SC(NCHPh)PPh_2$ (16d)
$COOCH_3$
gemessen bei -40°C in $CDCl_3$, int. TMS-Standard.

5.4 Darstellung und Eigenschaften der Wolfram-Komplexe 17a-c

Die Synthese der Wolfram-Komplexe 17a-c erfolgte analog Gleichung (10) (siehe Abschnitt 5.1) nach der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 3.2 des experimentellen Teils. Die Umsetzungen verlaufen hier jedoch unvollständig, so daß keine reinen Produkte erhalten werden konnten. Wie aus den ^{1}H-NMR-Spektren ersichtlich ist, schließen diese Verbindungen im festen Zustand Diethylether ein und neigen in Lösung zur Zersetzung. Der Ether läßt sich selbst nach mehrstündigem Trocknen an der Vakuum-Pumpe nicht vollständig entfernen. Diese Eigenschaft ist bei den entsprechenden Molybdän-Verbindungen 16a-c weniger stark ausgeprägt.

Wegen der ungenügenden Reinheit von 17a-c sind in Tabelle XIV nur die ^{1}H-NMR- und IR-Daten angegeben. Die Zuordnung der Protonenresonanzen und Diastereomeren (Hauptisomer B) erfolgte analog 16a-c. In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 17a und 17b konnten die erwarteten Phosphor-Signale im Bereich des Standards (H_3PO_4/D_2O) nicht gefunden werden (vgl. Abschnitt 2 und 3). Statt dessen beobachtet man ein Signal um 30 ppm, dessen Zuordnung ungeklärt ist. Besser charakterisieren läßt sich der Valin-Komplex 17c, der im ^{1}H-NMR-Spektrum wiederum den doppelten Signalsatz entsprechend einem Diastereomerenverhältnis B/A von etwa 2:1 enthält.

Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum findet man das erwartete Phosphor-Signal bei 3.4 ppm ($^{1}J(^{183}W-^{31}P)$ = 230 Hz) neben dem Signal des freien Liganden bei 17.6 ppm.

Tab. XIV Spektroskopische Daten der Verbindungen 17a-c. IR: fest, Kbr (in Klammern: Lsg. $CHCl_3$), $\nu[cm^{-1}]$. ^{1}H-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard, δ [ppm] (in Klammern: $^3J(HH)$, $^4J(PH)$ [Hz]).

	17a	17b	17c
IR:			
ν(CO)	1918 vs	1941 vs	1947 vs
	(1940)	(1939)	(1945)
	1826 vs	1867 vs	1867 vs
	(1847)	(1846)	(1863)
ν(CO)	1746 s	1736 s	1735 s
	(1735)	(1737)	(1737)
ν(CN)	1581 m	1580 m	1569 m
^{1}H-NMR:			
$\delta(C_6H_5)$	8.0-7.2 m	7.5-6.9 m	8.1-7.5 m
$\delta(C_5H_5)$	5.78 s 5.75 s	5.76 s 5.71 s	5.38 s 5.33 s
δ(C*H)	5.3-4.8	5.5-5.1 [a]	4.37 dd (5.7,2.2)
δ(O-CH_3)	3.61 s 3.76 s	3.72 s 3.51 s	3.54 s 3.76 s
δ(R)	1.44 d 1.32 d	3.4-3.0 [a]	2.5-2.1 m
	$-CH_3-$ $-CH_3-$		-CH-
	(7.2)		1.00 d 0.72 d
			$-CH_3-$ $-CH_3-$
			(6.7) (6.4)
			0.97 d

[a] ABX-Spin-System nicht auflösbar

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden getrocknet (NaH oder $LiAlH_4$ bei Diethylether und n-Hexan, Mg bei Methanol) und frisch destilliert eingesetzt.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die L-Aminosäuren - außer D-Phenylglycin - wurden uns freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Bayer, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, zur Verfügung gestellt. R- und S-1-Phenylethylamin, sek. Butylamin, Propionitril, Isobutyronitril, Thiocarbonylchlorid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und D-Phenylglycin wurden käuflich erworben (Firma MERCK-Schuchardt, Darmstadt). $CpMo(CO)_3Cl$ und $CpW(CO)_3Cl$ wurden nach Literaturmethoden dargestellt[69].

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Analysengerät, Modell 1104, der Firma CARLO ERBA. Zur Schwefelanalyse wurde nach SCHÖNIGER[70] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[71].

1.4 Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: PERKIN-ELMER-Spektralphotometer des Typs 598 mit Datenstation 3600.

NMR: ^{1}H-NMR-Spektren: BRUKER WP 80, WH 90 und WM 400 (int. Standard TMS). $^{13}C\{^{1}H\}$-Spektren: BRUKER WP 80 und WH 90 (Meßfrequenz 20.12 bzw. 22.64 MHz, int. Standard TMS).
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz, ext. Standard 85 % H_3PO_4/D_2O).

MS: MAT 711 A von VARIAN, Bremen (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß bzw. FD-Methode, 8 kV, 50°C, ber. für ^{98}Mo, ^{184}W).

UV: BECKMAN DK-2-Spektralphotometer

OR: PERKIN-ELMER-Polarimeter 241 MC

CD: ROUSSEL-Dichrograph CD 185

1.5 Durchführung der polarimetrischen Messungen

Die Durchführung der Messungen erfolgte in thermostatisierbaren Küvetten mit 10 cm Schichtdicke. Die Proben wurden in argongesättigtem Toluol gelöst, die Konzentrationen betrugen 10 mg/ml (Mo) bzw. 3 mg/ml (W). Der maximale Drehwinkel lag bei 1.4° bei einer Anzeigepräzision des Polarimeters von ± 0.002°.

1.6 Chiroptische Messungen

Die CD-Spektren wurden mit einem thermostatisierbaren Meßgerät und Quarzküvetten der Schichtdicke 0.5 und 0.05 cm bei 10°C aufgenommen. Zur Durchführung der Messung wurden jeweils frische Proben mit einer Konzentration von 0.3 mg/ml in Ethanol gelöst. Die CD-Kurven ergeben sich aus folgenden Beziehungen[72,73]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{d \cdot S \cdot M}{c \cdot l} \qquad \text{und} \qquad \Theta = \Delta\varepsilon \cdot 3300$$

d = Ordinate des Schreibers [mm]
S = Empfindlichkeit 1×10^{-5}
M = Molmasse
c = Konzentration [mg/ml]
l = Schichtdicke [cm]

Im Diagramm werden nun auf der Ordinate die Θ-Werte ($\times 10^{-4}$) und auf der Abszisse λ in nm aufgetragen. Durch die erhaltenen Punkte legt man die CD-Kurve.

2. Darstellung der R- und S-konfigurierten Liganden 1a-c

Darstellung von R- und S-1-Phenylethylisothiocyanat (1)

Einer Lösung von 40 ml Kohlenstoffdisulfid und 20.6 g (100 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 180 ml Diethylether wird eine Lösung von 12.1 g (100 mmol) R- bzw. S-1-Phenylethylamin in 20 ml Diethylether bei -18°C unter Rühren zugetropft. Während der Reaktion beginnt N,N'-Dicyclohexylthioharnstoff auszufallen. Man rührt noch etwa zehn Stunden bei Raumtemperatur weiter und filtriert danach den Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand anschließend bei 0.1 mbar destilliert.

Ausbeute: 15.2 g (93 %)
Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_D^{20}$ = + 53.1° (S)
- 52.5° (R) (Lsg. Toluol)

IR: (Film) 2087 cm^{-1} vs, ν(NCS)
^{1}H-NMR: (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard) δ = 7.4-7.3 (C_6H_5), 4.9 q (CH), 1.66 d (6.8 Hz) ppm (CH_3).

Darstellung von R- und S-[1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformamid] (1a)[45]

9.3 g (50 mmol) Diphenylphosphin und 8.15 g (50 mmol) R- bzw. S-1-Phenylethylisothiocyanat (1) werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und bei 40°C zehn Stunden gerührt. Der Grad der Umsetzung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Das Reaktionsprodukt fällt als gelbes Öl an, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

Ausbeute: 17.45 g (100 %)

$C_{21}H_{20}NPS$ (349.43)

Ber.	C 72.18	H 5.77	N 4.01	S 9.17
Gef.	C 72.60	H 6.15	N 4.17	S 9.44

Molmasse 349 (MS)

R- und S-[1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)-thioformamid] (1b)

Die Darstellung erfolgte analog zur Vorschrift im vorhergehenden Abschnitt.

Einwaage: 5.45 g (33.4 mmol) 1 und 6.75 g Diphenylphosphinoxid

Ausbeute: 11.8 g (96.7 %), Schmp. 133-135°C (Ethanol)

$C_{21}H_{20}NOPS$ (365.43)

Ber.	C 69.02	H 5.52	N 3.83	S 8.77
Gef.	C 68.40	H 5.83	N 3.67	S 8.96

Molmasse 365 (MS)

R- und S-[1-(Diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)-thioformamid] (1c)

Äquimolare Mengen 1a und elementarer Schwefel werden in Benzol gelöst und zwei bis drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand mit wenig Ethanol versetzt. Bei -30°C fällt allmählich ein gelber Niederschlag aus. Man dekantiert das Lösungsmittel ab und trocknet an der Vakuum-Pumpe.

Einwaage: 3.84 g (11 mmol) 1a, 0.35 g Schwefel

Ausbeute: 3.3 g (80 %), Schmp. 60-62°C

$C_{21}H_{20}NPS_2$ (381.49)

Ber.	C 66.14	H 5.25	N 3.67	S 16.83
Gef.	C 66.48	H 5.46	N 3.64	S 16.94

Molmasse 381 (MS)

3. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe 2a-c und 3a-c

3.1 P,S-Chelate 2a und 3a[45)]

0.35 g (1 mmol) 1a und 0.069 g (0.5 mmol) Kaliumcarbonat (oder zwei KOH-Perlen) werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 0.28 g $CpMo(CO)_3Cl$ bzw. 0.368 g $CpW(CO)_3Cl$ (1 mmol) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Man beobachtet eine sofortige Gasentwicklung. Aus der homogenen Lösung fallen nach etwa 15 min gelbe bis orangefarbene Flocken aus. Man rührt noch etwa 8 - 10 h, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Methanol und Wasser und trocknet im Vakuum. Die Produkte werden aus Diethylether umkristallisiert und sind nach dem ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum diastereomerenrein.

3.2 S,N- und S,S-Chelate 2b,c und 3b,c

Die Umsetzungen erfolgten nach obenstehender Arbeitsvorschrift mit dem Unterschied, daß die Reaktionsprodukte in Methanol löslich sind und durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und mit Diethylether aufgenommen. Man überschichtet mit wenig n-Hexan und läßt bei -30°C auskristallisieren. Die S,N-Chelate 2b und 3b sind nach dem ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum diastereomerenrein.

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (2a)

Ausbeute: 0.51 g (90 %), Schmp. 122-123°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}MoNO_2PS$ (565.48)

Ber.	C 59.47	H 4.28	N 2.48	S 5.67
Gef.	C 59.38	H 4.30	N 2.54	S 5.75

Molmasse 567 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphospino)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (3a)

Ausbeute: 0.61 g (94 %), Schmp. 134°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}NO_2PSW$ (653.39)

Ber.	C 51.47	H 3.70	N 2.14	S 4.91
Gef.	C 51.12	H 3.63	N 2.10	S 5.23

Molmasse 653 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]molybdän (II) (2b)

Ausbeute: 0.29 g (50 %), Schmp. 150°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}MoNO_3PS$ (581.48)

Ber.	C 57.84	H 4.16	N 2.41	S 5.51
Gef.	C 58.13	H 4.72	N 2.38	S 5.43

Molmasse 583 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformamido-N,S]wolfram (II) (3b)

Ausbeute: 0.55 g (80 %), Schmp. 187-190°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}NO_3PSW$ (669.39)

Ber.	C 50.24	H 5.61	N 2.09	S 4.78
Gef.	C 49,53	H 3.43	N 1.90	S 5.74

Molmasse 669 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]molybdän (II) (2c)

Ausbeute: 0.32 g (55 %), Schmp. 65-66°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}MoNO_2PS_2$ (597.53)

Ber.	C 56.28	H 4.05	N 2.34	S 10.73
Gef.	C 55.14	H 5.93	N 2.20	S 9.75

Molmasse 559 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylthiophosphoryl)-N-(1'-phenylethyl)thioformimidato-S,S]wolfram (II) (3c)

Ausbeute: 0.35 g (50 %), Schmp. 52-54°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}NO_2PS_2W$ (684.44)

Ber.	c 49.06	H 3.53	N 2.04	S 9.36
Gef.	C 48.91	H 3.95	N 2.25	S 7.33

Molmasse 685 (MS)

4. Darstellung von Phosphinothioformamiden mit anderem Organorest am N-Atom (4-6)

4.1 Darstellung der Amine[9)]

Zu einer Grignard-Verbindung aus 31.4 g (0.2 mol) Brombenzol und 7 g Magnesium in 100 ml Diethylether tropft man 11 g Propionitril bzw. 13.8 g (0.2 mol) Isobutyronitril in 20 ml Diethylether unter Rühren hinzu. Nach ca. 10 min fällt die farblose Additionsverbindung aus. Anschließend werden der Reaktionslösung portionsweise ca. 12 g Lithiumalanat hinzugefügt und 12 h am Rückfluß gekocht. Danach wird unter Eiskühlung hydrolysiert, das organische Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit einer Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 90 % d. Th.

4.2 Darstellung der Liganden 4-6

Aus den chiralen Aminen wurden über die entsprechenden Isothiocyanate die Phosphinothioformamide 4-6 nach der in Abschnitt 2 beschriebenen Arbeitsvorschrift synthetisiert.

1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenylpropyl)thioformamid (4a)

Einwaage: 6.27 g 1-Phenylpropylisotiocyanat (35.4 mmol)
6.58 g Diphenylphosphin

Ausbeute: 12.8 g (100 %)

$C_{22}H_{22}NPS$ (363.46)

Ber.	C 72.70	H 6.10	N 3.85	S 8.82
Gef.	C 72.92	H 6.35	N 3.97	S 9.41

Molmasse 363 (MS)

1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenylpropyl)thioformamid (4b)

Einwaage: 3.5 g 1-Phenylpropylisothiocyanat (20 mmol)
4 g Diphenylphophinoxid

Ausbeute: 5.3 g (71 %), Schmp. 84-86°C (Ethanol)

$C_{22}H_{22}NOPS$ (379.46)

Ber.	C 69.64	H 5.84	N 3.69	S 8.45
Gef.	C 69.87	H 5.95	N 3.66	S 9.24

Molmasse 379 (MS)

1-(Diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformamid (5a)

Einwaage: 3.8 g 1-Phenyl-2-methylpropylisothiocyanat (20 mmol)
3.7 g Diphenylphosphin

Ausbeute: 5.8 g (77 %), Schmp. 82-83°C (Ethanol)

$C_{23}H_{24}NPS$ (377.47)

Ber.	C 73.28	H 6.42	N 3.72	S 8.51
Gef.	C 74.14	H 7.04	N 3.76	S 9.33

Molmasse 377 (MS)

1-(Diphenylphosphoryl)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformamid (5b)

Einwaage: 1.9 g 1-Phenyl-2-methylpropylisothiocyanat (10 mmol)
2.0 g Diphenylphosphinoxid

Ausbeute: 2.43 g (62 %), Schmp. 132-134°C (Ethanol)

$C_{23}H_{24}NOPS$ (393.47)

Ber.	C 70.29	H 6.16	N 3.56	S 8.16
Gef.	C 70.66	H 6.82	N 3.40	S 8.66

Molmasse 393 (MS)

1-(Diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformamid (6)

Einwaage: 2.3 g sek. Butylisothiocyanat (20 mmol)
3.7 g Diphenylphosphin

Ausbeute: 6 g (100 %)

$C_{17}H_{20}NPS$ (301.39)

Ber.	C 67.84	H 6.70	N 4.65	S 10.65
Gef.	C 67.72	H 6.73	N 4.41	S 10.91

Molmasse 301 (MS)

5. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe $Cp(CO)_2MSC[NCHR^1R^2]PPh_2$ (M = Mo,W) (7-12)

Die Umsetzungen erfolgten nach der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 3.1. Lediglich bei 7 wurde eine Abänderung vorgenommen, da diese Verbindung - ebenso wie die Komplexe 8 - 10 - nicht aus der Reaktionslösung ausfällt. Nach der CO-Entwicklung wird die Reaktionslösung gerade mit soviel Wasser versetzt, daß sich der an der Eintropfstelle bildende Niederschlag wieder auflöst. Aus dieser Lösung fällt das Produkt bei -30°C allmählich aus. Die Verbindung 7 ist nach dem ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum diastereomerenrein. Obwohl bei 9 und 10 nach der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 3.2 gearbeitet wurde, erhält man noch immer einen hohen Diastereomerenüberschuß, was darauf hindeutet, daß hier die Epimerisierung wesentlich langsamer als bei den Verbindungen 2a und 3a verläuft. Bei der Darstellung von 11 und 12 erhält man ein Diastereomerengemisch von 1:1. Die Einwaage an Ligand betrug jeweils 1 mmol.

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylpropyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (7)

Ausbeute: 0.32 g (55 %), Schmp. 116-118°C unter Zers.

$C_{29}H_{26}MoNO_2PS$ (579.51)

Ber.	C 60.11	H 4.52	N 2.41	S 5.53
Gef.	C 59.98	H 4.46	N 2.79	S 5.83

Molmasse 581 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenylpropyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (8)

Ausbeute: 0.33 g (50 %), Schmp. 96-97°C unter Zers.

$C_{29}H_{26}NO_2PSW$ (667.42)

Ber.	C 52.19	H 3.92	N 2.10	S 4.80
Gef.	C 53.30	H 3.69	N 2.08	S 5.56

Molmasse 667 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (9)

Ausbeute: 0.39 g (65 %), Schmp. 110-112°C unter Zers.

$C_{30}H_{28}MoNO_2PS$ (593.94)

Ber.	C 60.76	H 4.76	N 2.36	S 5.41
Gef.	C 60.97	H 4.57	N 2.29	S 5.70

Molmasse 595 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(1'-phenyl-2'-methylpropyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (10

Ausbeute: 0.49 g (72 %), Schmp. 115-117°C unter Zers.

$C_{30}H_{28}NO_2PSW$ (681.39)

Ber.	C 52.91	H 4.14	N 2.06	S 4.71
Gef.	C 53.08	H 4.53	N 2.06	S 4.42

Molmasse 681 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (11)

Ausbeute: 0.46 g (90 %), Schmp. 97-98°C unter Zers.

$C_{24}H_{24}MoNO_2PS$ (517.48)

Ber.	C 55.76	H 4.68	N 2.71	S 6.20
Gef.	C 55.88	H 4.77	N 2.75	S 6.26

Molmasse 519 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-butyl)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (12)

Ausbeute: 0.5 g (83 %), Schmp. 74-75°C unter Zers.

$C_{24}H_{24}NO_2PSW$ (605.39)

Ber.	C 47.65	H 4.00	N 2.32	S 5.30
Gef.	C 47.81	H 4.12	N 2.29	S 5.17

Molmasse 605 (MS)

6. Darstellung der chiralen N-Diphenylphosphinothiocarbonyl-α-aminosäureester 14a-e und der P-Oxide 15a,b

6.1 Veresterung der Aminosäuren[62)]

Man tropft 7.9 ml (0.11 mol) frisch destilliertes Thionylchlorid zu 30 ml (0.78 mol) trockenem Methylalkohol bei 0°C. Die L-Aminosäuren und D-Phenylglycin (je 0,1 mol) werden danach portionsweise hinzugefügt und die Lösung noch ein bis zwei Tage gerührt. Die Ester-Hydrochloride erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels als farblose Feststoffe, die an der Vakuumpumpe getrocknet werden. Im Falle des L-Lysins wird nach der Zugabe der Aminosäure noch zehn Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Produkt fällt beim Abkühlen in Form farbloser Nadeln aus.

6.2 Thiophosgenierung

Je 50 mmol der nach obenstehender Arbeitsvorschrift dargestellten Ester-Hydrochloride werden in 10-15 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 10 g (100 mmol) Calciumcarbonat und 20 ml Tetrachlormethan (im Falle des L-Lysins 200 mmol $CaCO_3$). Danach wird Thiocarbonyldichlorid in 15 %-igem Überschuß langsam zugetropft und die Reaktionsmischung noch weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Calciumcarbonat wird abfiltriert, das organische Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 50 - 80 %, bei 13e 30 %.

6.3 Umsetzung der Isothiocyanate 13a-e mit Diphenylphosphin bzw. Diphenylphosphinoxid

Äquimolare Mengen (5-10 mmol) der entsprechenden Isothiocyanate 13a-e und Diphenylphosphin (bei L-Lysin: molares Verhältnis 1:2) werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und

zwei bis drei Tage bei 40°C gerührt. Die resultierenden Thiocarbamoylphosphine (14a-d) erhält man quantitativ als gelbe Öle, die durch Waschen mit n-Hexan gereinigt werden. Die Festsubstanz 14e wird aus Methanol umkristallisiert.

Zur Darstellung der P-Oxide 15a und 15b werden äquimolare Mengen Isothiocyanat (13a,b) und Diphenylphosphinoxid in Diethylether gelöst und 24 h am Rückfluß gekocht. Man filtriert vom Ungelösten ab und überschichtet mit n-Hexan, wobei die Produkte 15a und 15b bei -30°C auskristallisieren (Ausbeute 70 %).

(S)-N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-propionsäuremethylester (14a) (aus L-Ala)

$C_{17}H_{18}NO_2PS$ (531.37)

Ber.	C 61.62	H 5.48	N 4.25	S 9.68
Gef.	C 61.84	H 5.57	N 4.09	S 9.81

Molmasse 331 (MS)

(S)-N-(Diphenylphospinothiocarbonyl)-2-amino-3-phenylpropionsäuremethylester (14b) (aus L-Phe)

$C_{23}H_{22}NO_2PS$ (407.47)

Ber.	C 67.80	H 5.44	N 3.44	S 7.87
Gef.	C 67.44	H 5.43	N 3.36	S 7.93

Molmasse 407 (MS)

(S)-N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-3-methyl-valeriansäuremethylester (14c) (aus L-Val)

$C_{19}H_{22}NO_2PS$ (359.45)

Ber.	C 63.40	H 6.17	N 3.90	S 8.92
Gef.	C 63.58	H 6.72	N 3.89	S 9.04

Molmasse 359 (MS)

N-(Diphenylphosphinothiocarbonyl)-2-amino-2-phenyl-essigsäuremethylester (14d) (aus D-Phenylglycin)

$C_{22}H_{20}NO_2PS$ (393.45)

Ber.	C 67.16	H 5.12	N 3.56	S 8.15
Gef.	C 66.92	H 5.40	N 3.52	S 8.75

Molmasse 393 (MS)

N,N'-Bis(diphenylphosphinothiocarbonyl)-2,6-diamino-capronsäuremethylester (14e) (aus L-Lys)

$C_{33}H_{34}N_2O_2P_2S_2$ (616.72)

Ber.	C 64.27	H 5.56	N 4.54	S 10.40
Gef.	C 63.29	H 5.72	N 4.46	S 10.37

Molmasse 616 (MS)

(S)-N-(Diphenylphosphorylthiocarbonyl)-2-amino-propionsäure-methylester (15a)

$C_{17}H_{18}NO_3PS$ (347.37)

Ber.	C 58.78	H 5.22	N 4.03	S 9.23
Gef.	C 58.53	H 5.36	N 3.90	S 9.07

Molmasse 347 (MS)

(S)-N-(Diphenylphosphorylthiocarbonyl)-2-amino-3-phenylpropionsäuremethylester (15b)

$C_{23}H_{22}NO_3PS$ (423.47)

Ber.	C 65.25	H 5.24	N 3.30	S 7.57
Gef.	C 66.58	H 5.73	N 3.47	S 7.20

Molmasse 423 (MS)

7. Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe $Cp(CO)_2MSC[NCH(COOMe)R]PPh_2$ (M = Mo: 16a-d, M = W: 17a-c)

Die Darstellung der Chelatkomplexe 16a-c bzw. 17a-c erfolgte nach der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 3.2. Bei 16d wurde die Variante nach Abschnitt 5 angewendet.

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-propionsäuremethylester)thioformimidato-P,S]molybdän (II) (16a)

Einwaage: 0.19 g 14a (0.56 mmol)

Ausbeute: 0.23 g (74 %), Schmp. 130-131°C unter Zers.

$C_{24}H_{22}MoNO_4PS$ (547.42)

Ber.	C 52.66	H 4.05	N 2.56	S 5.86
Gef.	C 52.49	H 4.15	N 2.44	S 6.14

Molmasse 549 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-phenyl)propionsäuremethylester]thioformimidato-P,S}-molybdän (II) (16b)

Einwaage: 0.27 g 14b (0.66 mmol)

Ausbeute: 0,3 g (73 %), Schmp. 48-50°C

$C_{30}H_{26}MoNO_4PS$ (623.52)

Ber.	C 57.79	H 4.20	N 2.24	S 5.14
Gef.	C 56.55	H 4.26	N 2.14	S 5.78

Molmasse 625 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-methyl)valeriansäuremethylester]thioformimidato-P,S}-molybdän (II) (16c)

Einwaage: 0.36 g 14c (1 mmol)

Ausbeute: 0.41 g (71 %), Schmp. 53°C

$C_{26}H_{26}MoNO_4PS$ (575.48)

Ber.	C 54.27	H 4.55	N 2.43	S 5.57
Gef.	C 53.97	H 4.91	N 2.31	S 5.02

Molmasse 577 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(2'-phenyl)essigsäuremethylester]thioformimidato-P,S}-molybdän (II) (16d)

Einwaage: 0.28 g 14d (0.71 mmol)

Ausbeute: 0.32 g (52 %), Schmp. 126-128°C unter Zers.

$C_{29}H_{24}MoNO_4PS$ (609.49)

Ber.	C 57.15	H 3.97	N 2.29	S 5.26
Gef.	C 56.29	H 4.36	N 2.17	S 5.39

Molmasse 611 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl)[1-(diphenylphosphino)-N-(2'-propionsäuremethylester)thioformimidato-P,S]wolfram (II) (17a)

Einwaage: 0.09 g 14a (0.28 mmol)

Ausbeute: 0.14 g (80 %), Schmp. 106-107°C unter Zers.

$C_{24}H_{22}NO_4PSW$ (635.33)

Ber.	C 45.37	H 3.49	N 2.20	S 5.05
Gef.	C 45.49	H 3.57	N 2.08	S 5.41

Molmasse 635 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-phenyl)propionsäuremethylester]thioformimidato-P,S}-wolfram (II) (17b)

Einwaage: 0.12 g 14b (0,29 mmol)

Ausbeute: 0.16 g (77 %), Schmp. 104-106°C unter Zers.

$C_{30}H_{26}NO_4PSW$ (711.43)

Ber.	C 50.65	H 3.68	N 1.97	S 4.51
Gef.	C 48.65	H 3.69	N 1.81	S 5.31

Molmasse 711 (MS)

cis-Dicarbonyl(h^5-cyclopentadienyl){1-(diphenylphosphino)-N-[2'-(3'-methyl)valeriansäuremethylester]thioformimidato-P,S}-wolfram (II) (17c)

Einwaage: 0.1 g 14c (0.278 mmol)

Ausbeute: 0.12 g (62 %), Schm. 84-86°C unter Zers.

$C_{26}H_{26}NO_4PSW$ (663.39)

Ber.	C 47.07	H 3.95	N 2.11	S 4.83
Gef.	C 46.65	H 3.67	N 2.09	S 5.12

Molmasse 663 (MS)

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 942 (1968).

2) W. S. Knowles und M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1445.

3) H. B. Kagan und T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972).

4) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. 18, 151 (1980).

5) H. Brunner in "Transition Metal Workshop" (Herausg. A. Müller und E. Diemann), S. 265, Verlag Chemie Weinheim, 1981.

6) H. Brunner, Angew. Chem. 95, 921 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 897 (1983).

7) H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 721 (1977).

8) H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber. 111, 379 (1978).

9) H. Brunner und R. Lukas, Chem. Ber. 112, 2528 (1979).

10) M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Cehm. 137 (1977).

11) K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 209, 355 (1981).

12) A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem. 235, 177 (1982).

13) D. Rehder, R. Kramolowsky, K. G. Steinhäuser, U. Kunze und A. Antoniadis, Inorg. Chim. Acta 73, 243 (1983).

14) U. Kunze, A. Bruns und D. Rehder, J. Organomet. Chem. 268, 213 (1984).

15) U. Kunze und A. Bruns, Z. Naturforsch. 40b, 127 (1985).

16) U. Kunze und H. Jawad, Z. Anorg. Allg. Chem. 532, 107 (1986).

17) U. Kunze und H. Jawad, J. Organomet. Chem. 277, C31 (1984).

18) U. Kunze, H. Jawad, R. Burghardt, R. Tittmann und V. Kruppa, J. Organomet. Chem. 302, C30 (1986).

19) U. Kunze, H. Jawad und R. Burghardt, Z. Naturforsch. 41b, 1142 (1986).

20) A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze, H. Schaal und J. Strähle, Z. Naturforsch. 37b, 1289 (1982).

21) A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, Phosphorus und Sulfur 15, 317 (1983).

22) A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze, Z. Naturforsch. 39b, 14 (1984).

23) U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, Chem. Ber. 118, 227 (1985).

24) A. Bruns, Dissertation, Universität Tübingen, 1985.

25) U. Kunze, H. Jawad, W. Hiller und R. Naumer, Z. Naturforsch. 40b, 512 (1985).

26) D. Rehder, V. Pank, U. Kunze und A. Bruns, Inorg. Chim. Acta 99, L35 (1985).

27) U. Kunze und A. Bruns, J. Organomet. Chem. 292, 349 (1985).

28) K. Albert, A. Bruns, H. Förster, W. Hiller und U. Kunze, Angew. Chem. 97, 698 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 715 (1985).

29) H. P. M. M. Ambrosius, J. Willemse, J. A. Cras, W. P. Bosman und J. H. Noordik, Inorg. Chem. 23, 2672 (1984).

30) H. Brunner, J. Organomet. Chem. 300, 39 (1986).

31) U. Kunze und R. Tittmann, Z. Naturforsch., 42b, 77 (1987).

32) U. Kunze und V. Kruppa, Phosphorus and Sulfur, im Druck.

33) U. Kunze und R. Burghardt, Phosphorus and Sulfur, im Druck.

34) U. Kunze, H. Jawad und W. Hiller, unveröffentlichte Ergebnisse.

35) U. Kunze, H. Jawad und E. Boziaris, J. Organomet. Chem. 312, 67 (1986).

36) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

37) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E4, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1985.

38) J. C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 174 (1967).

39) I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2975 (1969).

40) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 36b, 1117 (1981).

41) K. Issleib und G. Harzfeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 18 (1967).

42) A. Antoniadis, Dissertation, Universität Tübingen, 1982.

43) A. Beckmann, Dissertation, Universität Hamburg, 1982.

44) H. P. M. M. Ambrosius, A. M. I. M. van der Linden und J. J. Steggarda, J. Organomet. Chem. 204, 211 (1980).

45) H. Jawad, Dissertation, Universität Tübingen, 1986.

46) H. P. M. M. Ambrosius, A. W. van Hemert, W. P. Bosman, J. H. Noordik und G. J. A. Ariaans, Inorg. Chem. 23, 2678 (1984).

47) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A 1967, 1984.

48) D. L. Beach und K. W. Barnett, J. Organomet. Chem. 97, C27 (1975).

49) H. P. M. M. Ambrosius, W. P. Bosman und J. A. Cras, J. Organomet. Chem. 215, 201 (1981).

50) U. Kunze und A. Antoniadis, J. Organomet. Chem. 188, C21 (1980).

51) U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem. 215, 187 (1981).

52) H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 633 (1973).

53) G. M. Reisner und I. Bernal, J. Organomet. Chem. 220, 55 (1981).

54) R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 423 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).

55) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1983.

56) W. Beck, B. Purucker und E. Strissel, Chem. Ber. 106, 1781 (1973).

57) W. Beck und M. Girnth, Chem. Ber. 109, 965 (1976).

58) W. Beck und N. Kottmair, Chem. Ber. 109, 970 (1976).

59) W. Beck, S. Purucker und M. Girnth, Z. Naturforsch. 31b, 832 (1976).

60) W. Beck, M. Girnth, M. Castillo und H. Zippel, Chem. Ber. 111, 1246 (1978).

61) W. Beck und R. Schierl, Chem. Ber. 115, 1665 (1982).

62) M. Brenner und W. Huber, Helv. Chim. Acta 36, 1109 (1953).

63) Houben-Weyl, loc. cit. 37, S. 834.

64) L. Flòch und S. Kovàč, Coll. Czech. Chem. Commun. 40, 2845 (1975).

65) S. Sharma, Synthesis 1978, 803.

66) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1984.

67) H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1984.

68) H. Brunner und G. Riepl, J. Organomet. Chem. 253, 93 (1983).

69) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band II, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1981, S. 1947 (3. Auflage).

70) W. Schöniger, Mikrochmim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

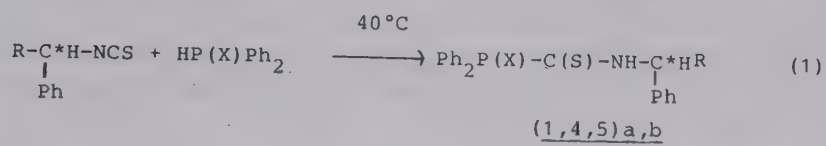
71) E. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

72) G. Snatzke, Methodicum Chimicum, Band 1/1 Analytik, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, S. 426.

73) G. Snatzke, Chemie in unserer Zeit 15, 78 (1981).

Z U S A M M E N F A S S U N G

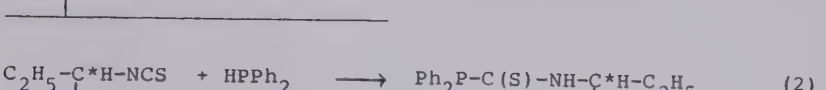
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von N-C*-chiralen Phosphinothioformamid-Liganden sowie die Untersuchung der Diastereoselektivität bei der Komplexbildung mit prochiralen Cyclopentadienylmetall-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs. Die Synthese dieser chiralen Liganden erfolgte aus den entsprechenden primären Aminen über die Isothiocyanate. 1a-c wurden aus optisch reinem R- und S-1-Phenylethylamin gewonnen; die übrigen Liganden wurden aus racemischen Aminen dargestellt:



(1)

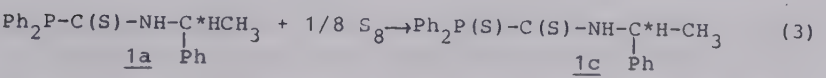
(1,4,5)a,b

X \ R	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7
2e	1a	4a	5a
O	1b	4b	5b



(2)

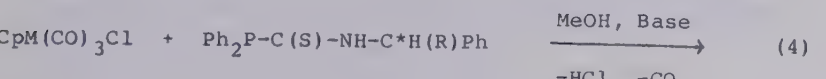
6



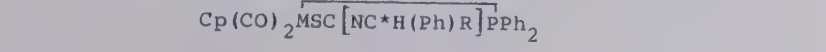
(3)

1a 1c

Die Darstellung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe erfolgte unter Basezusatz (KOH oder K_2CO_3) bei Raumtemperatur in Methanol nach folgender Gleichung:



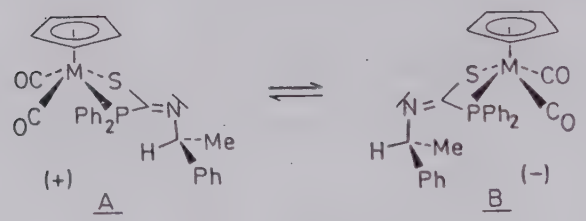
(4)



M \ R	CH_3	C_2H_5	$i\text{-}C_3H_7$
Mo	2a	7	9
W	3a	8	10

$$6 + CpM(CO)_3Cl \xrightarrow[-HCl,\ -CO]{MeOH,\ Base} Cp(CO)_2\overline{MSC(N\text{-}s\text{-}Bu)PPh_2} \qquad (5)$$

M = Mo (11), W (12)



R_MS_C und S_MS_C

M = Mo, (+)-2aA
M = W, (+)-3aA

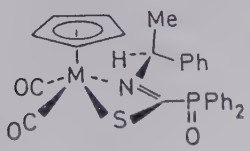
(Zuordnung der Absolutkonfiguration am Metall willkürlich)

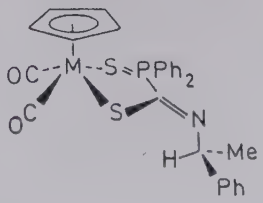
Die Epimerisierung der Molybdän- und Wolfram-Komplexe 2a und 3a wurde polarimetrisch bestimmt und folgt einer formalen Kinetik erster Ordnung mit einer durchschnittlichen freien Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$ = 92±5 kJ/mol (20-40°C).

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß die Stereoselektivität der Komplexbildung sowohl kinetisch als auch thermodynamisch gesteuert werden kann. Im Falle der P,S-Koordination (X = 2e) liegt nach Einstellung des Epimerisierungsgleichgewichts nur bei 2a und 3a ein Isomerenverhältnis von etwa 1:1 vor. Mit zunehmender Größe des N-Substituenten überwiegt im Gleichgewichtszustand stets das Epimere B.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des primären Diastereomeren A ist es trotzdem gelungen, die Komplexbildung mit hoher Selektivität durchzuführen. Offenbar ist ein aromatischer Bestandteil im N-Substituenten zwingend, da die Umsetzung des Liganden 6 (sek. Butylderivat) zu den P,S-Chelatkomplexen 11 und 12 völlig unselektiv abläuft.

Die Komplexierung des Phosphinoxids 1b zu den S,N-Chelatkomplexen $Cp(CO)_2\overline{MSC[P(O)Ph_2]}N\text{-}C^*H(Ph)Me$ (2b, M = Mo; 3b, M = W) verläuft mit sehr hoher Selektivität, die wahrscheinlich thermodynamisch kontrolliert ist. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung dieser Komplexe auf 80°C kann keine Epimerisierung festgestellt werden. Bei der Koordination des Phosphinsulfids 1c zu den in Lösung instabilen S,S-Chelaten $Cp(CO)_2\overline{MSC[NC^*H(Ph)Me]}PPh_2S$ (2c, M = Mo; 3a, M = W) erhält man dagegen ein 1:1-Gemisch beider Diastereomeren.

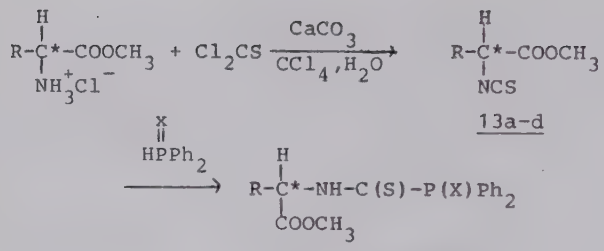




(-)-2b, M = Mo 2c, M = Mo

(-)-3b, M = W 3c, M = W

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden chirale Thiocarbamoylphosphine aus natürlichen Aminosäuren dargestellt. Die Synthese erfolgte auch hier über die entsprechenden Isothiocyanate, die durch Umsetzung der Aminoester-hydrochloride mit Thiocarbonylchlorid zugänglich sind:

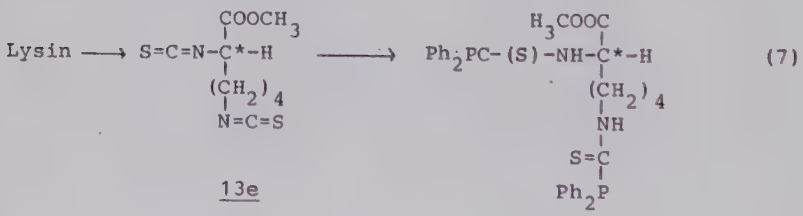


13a-d

14a-d ; 15a,b (6)

R / X	CH_3	CH_2Ph	$CH(CH_3)_2$	Ph [a]
2e	14a	14b	14c	14d
0	15a	15b		
	L-Ala	L-Phe	L-Val	

[a] aus D-Phenylglycin



13e 14e (7)

Ausgehend von den Liganden 14a-d erhält man in Analogie zu Gleichung (4) die P,S-koordinierten Molybdän- und Wolfram-Komplexe 16a-d (Mo) bzw. 17a-c (W). Die Selektivität bei der Komplexierung dieser Liganden ist im allgemeinen schlechter als bei den zuvor beschriebenen Chelatkomplexen 7-10. Trotzdem besteht auch hier die Tendenz, daß ein Phenylrest im N-Substituenten die Selektivität erhöht. So gelingt es beispielsweise, den Molybdän-Komplex 16d (R = Ph) bei geeigneter Arbeitstechnik mit hohem Diastereomerenüberschuß zu synthetisieren.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -
F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier - M. Hanack -
V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack - P. Krauß -
D. Krug - H. Krüger - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz -
H. Mauser - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann -
G. Pausewang - A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel -
F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle - H. Suhr -
W. Voelter - W. Zeil

LEBENSLAUF

Roland Burghardt

6.3.1954	geboren in Klettwitz, Krs. Senftenberg (N/L) Eltern: Rudolf Burghardt, Rentner Charlotte Burghardt, geb. Kunther
1961 - 1963	Volksschule Riedlingen/Württ.
1963 - 1966	Chr. Gemeinschaftsschule Sigmaringen
1966 - 1974	Staatl. Gymnasium Sigmaringen
22.6.1974	Abitur
01.07.74 - 30.09.75	Wehrdienst in Sigmaringen
1975 - 1982	Studium der Chemie in Tübingen
1979	Diplom-Vorexamen
1982	Diplom-Hauptexamen
1.01.1983 - 28.10.1983	Diplomarbeit: "Beiträge zur Darstellung neuer trimetallischer Ringsysteme mit Zinn-Eisen-Zinn-Bindung"
Jan. 1984 - Dez. 1986	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Darstellung und diastereoselektive Komplexierung N-C*-chiraler Phosphinothioformamide"
1.1.1986 - 31.12.1986	Wissenschaftlicher Angestellter